Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution von Hydrazonen.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der
hohen philosophischen Fakultät der
Universität Leipzig

vorgelegt von

Hans Labres
aus Graz (Steiermark.)

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Halle a. S.
Druck von Heinrich John.
1914.

Angenommen von der III. Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Hantzsch und Le Blanc.

Leipzig, den 24. Februar 1914.

Der Procancellar.
Kirchner.

Dem Andenken meiner lieben Mutter
und meinem Vater in Dankbarkeit
gewidmet.

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. H. Stobbe im Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. H. Stobbe,

für die mir stets zuteil gewordene liebenswürdige Unterstützung und für das mir in reichem Maße bewiesene Wohlwollen auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547026_0021

Inhaltsverzeichnis.

Seite

I. Optischer Vergleich einiger einfacher Hydrazone, ausgehend vom Acetaldehydphenylhydrazon 9
1. Einmalige Kreuzung am Imidrest 13
2. Einmalige Kreuzung am Methinrest . . . 13
3. Zweimalige Kreuzung am Imid- und Methinrest 16
II. Grundsubstanz: Benzaldehydphenylhydrazon 18
1. Einmalige Kreuzung am Imidrest 18
2. Einmalige Kreuzung am Methinrest 21
3. Zweimalige Kreuzung am Imid- und Methinrest 23
a) Das Acetophenonmethylphenylhydrazon . 25
b) Das Acetophenondiphenylhydrazon . . . 25
c) Das Benzophenonmethylphenylhydrazon . 26
d) Das Benzophenondiphenylhydrazon . . 26
III. Die Hydrazone zyklischer Ketone 31
1. Hydrazon des Fluorenons 33
2. Vergleich der Lichtabsorption der Hydrazone des Fluorenons und des Benzophenons . . 36
IV. Retenketon und Chrysoketon und ihre Hydrazone 37
V. Derivate einiger zyklischer Ketosäuren . . 43
a) Einfache Hydrazone 49
b) Die Phenylhydrazone 51
c) Die Methylphenyl- und Diphenylhydrazone der drei Säuren 51

Seite

VI. Die Körperfarben einiger disubstituierter Hydrazone zyklischer Ketone und Ketosäuren . . 53
A. Allgemeiner Teil 53
B. Experimenteller Teil 61
1. Das Diphenylhydrazon des Fluorenons . 61
2. Das m-Nitrofluorenon und seine Derivate 63
3. Die Derivate der Chrysoketonkarbonsäure 66
4. Die Phenylindonessigsäure 69
5. Der Phenylindonessigsäureäthylester und seine Derivate 76
6. Die 9-Ketofluoren 4-karbonsäure und ihre Derivate 78
7. Der 9-Ketofluoren 4-karbonsäureäthylester und sein Diphenylhydrazon 81
VII. Zusammenfassung 82

I. Optischer Vergleich einiger Verbindungen, ausgehend vom Acetaldehydphenylhydrazon.

Schon Baly[1]) und Tuck, Funke[2]) und Nowak[3]) haben versucht, die Beziehungen zwischen der Konstitution und der Lichtabsorption einiger Hydrazone zu ergründen. Da diese Arbeiten aber nur für einige vereinzelte Gruppen von Hydrazonen ausgeführt worden sind und da eine systematische Untersuchung möglichst vieler hierher gehörender Verbindungen von einem einheitlichen Gesichtspunkte aus erwünscht schien, habe ich auf Veranlassung von Herrn Professor H. Stobbe zunächst die Absorptionsmessungen der genannten Autoren teilweise wiederholt, ferner aber auch die bisher nicht bekannten Spektra der noch fehlenden Hydrazone aliphatischer und aromatischer Aldehyde und Ketone bestimmt.

Ich wähle als Ausgangspunkt meiner Betrachtungen das Phenylhydrazon des Acetaldehyds.[4]) Seine Formel

(1) $$CH_3 - CH = N - NH\,C_6H_5$$

setzt sich zusammen aus der Methylgruppe und drei unge-

---

[1]) Soc. **89**, 982 (1906).

[2]) Inaug.-Diss. Leipzig 1910.

[3]) Inaug.-Diss. Leipzig 1913.

[4]) Das Anfangsglied der Reihe, das Formaldehydphenylhydrazon, $CH_2 = N - NH\,C_6H_5$, zeigt so große Neigung zur Polymerisation, daß es schwer ist das Spektrum zu bestimmen. Die von Baly und Tuck (Soc. **89**, 985 [1906]) herrührende Absorptionskurve ist nach Nowak sehr unsicher.

sättigten Gruppen: CH = N, NH und C_6H_5, die, als drei Chromophore in konjugierter Folge, den Typus der Absorption bedingen. Das Acetaldehydphenylhydrazon absorbiert in einer Schichtdicke von 10—100 mm einer $^n/_{10000}$ Lösung selektiv. Das Maximum der Absorption, der Kopf des Bandes, liegt nach Baly[1]) bei $^1/_\lambda = 3650$ (für Eisessiglösung), nach Nowak bei $^1/_\lambda = 3750$ (für alkoholische Lösung).

Von den Derivaten dieses Hydrazons erörtere ich aus später einzusehenden Gründen nur diejenigen, die an Stelle der Wasserstoffatome des Imid- und des Methinrestes die Methyl- oder die Phenylgruppe enthalten. Ich bezeichne die Substituenten am Imidrest als N-Methyl und N-Phenyl, die Substituenten am Methinrest als C-Methyl und C-Phenyl. Durch Einführung dieser Substituenten wird die konjugierte Kette der Chromophore einmal oder zweimal gekreuzt, oder auch um einen vierten Chromophor verlängert. Die auf solche Weise vom Acetaldehydphenylhydrazon ableitbaren Verbindungen sind in der Tabelle I (siehe nächste Seite) aufgeführt. Man findet darin in der dritten Spalte die Grenzen der allgemeinen Absorption bei 10 mm $^n/_{100}$ Lösung, in der vierten Spalte das Maximum der selektiven Absorption und in der fünften Spalte einige Angaben über die Gestalt des Absorptionsbandes.

[1]) Soc. **89**, 826, Tafel II (1906).

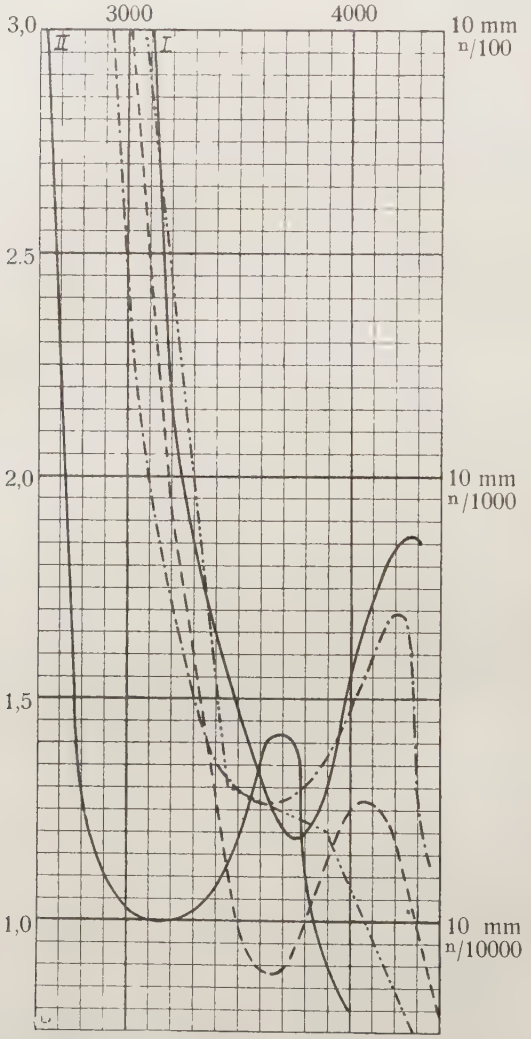
Tabelle I.

Name der Verbindung	Tafel- bezw. Autor-Zitat	Grenze der allgemeinen Absorption bei 10 mm n/100 L.	Maximum d. selektiven Absorption	Gestalt des Bandes
Grundsubstanz. (1) $CH_3 - CH = N - NH C_6H_5$ Acetaldehydphenylhydrazon	Nowak	3110	3750	starkes Band von großer Persistenz
Einmalige Kreuzung am Imidrest. (2) $CH_3 - CH = N - N(CH_3) - C_6H_5$ Acetaldehydmethylphenylhydrazon	Baly-Tuck	3020	3650	kleines schmales Band
(3) $CH_3 - CH = N - N(C_6H_5) - C_6H_5$ Acetaldehyddiphenylhydrazon	Tafel I	2930	3650	großes breites Band
Einmalige Kreuzung am Methinrest. (4) $CH_3 - C(CH_3) = N - NH C_6H_5$ Acetonphenylhydrazon	Baly-Tuck	3080	3670	flaches Band
(5) $CH_3 - C(C_6H_5) = N - NH C_6H_5$ Acetophenonphenylhydrazon	Baly-Tuck	2630	3200	stark ausgebildetes breites Band
Zweimalige Kreuzung am Imid- und Methinrest. (6) $CH_3 - C(CH_3) = N - N(CH_3) - C_6H_5$ Acetonmethylphenylhydrazon	Baly-Tuck Tafel II	2840	3550	sehr kleines Band
(7) $CH_3 - C(CH_3) = N - N(C_6H_5) - C_6H_5$ Acetondiphenylhydrazon[1])	—	—	—	—
(8) $CH_3 - C(C_6H_5) = N - N(CH_3) - C_6H_5$ Acetophenonmethylphenylhydrazon	Tafel II	3000	3650	—
(9) $CH_3 - C(C_6H_5) = N - N(C_6H_5) - C_6H_5$ Acetophenondiphenylhydrazon	Tafel II	2310	Starke Krümmung der Kurve zwischen $1/\lambda = 2570$ und $1/\lambda = 3700$ ohne Ausbildung eines Bandes. Starke bathochrome Wirkung.	

[1]) Die Darstellung dieses Hydrazons gelang nicht, da das nach dem Erwärmen von Aceton und Diphenylhydrazin gebildete Öl in keine analysierbare Form gebracht werden konnte.

Grundsubstanz: Acetaldehydphenylhydrazon.
Einmalige Kreuzung am Imid- und Methinrest.

Tafel I.



(1) ———— (I) Acetaldehydphenylhydrazon (Nowak).

(2) – – – – – Acetaldehydmethylphenylhydrazon (Baly u. Tuck).

(3) —·—·—·— Acetaldehyddiphenylhydrazon (in $CHCl_3$).

(4) —··—··— Acetonphenylhydrazon (Baly u. Tuck).

(5) ———— (II) Acetophenonphenylhydrazon (in $CHCl_3$).

1. Einmalige Kreuzung am Imidrest.

Zwei Verbindungen: durch N-Methylkreuzung

(2) $CH_3-CH=N-N(CH_3)-C_6H_5$

Methylphenylhydrazon des Acetaldehyds.

Durch N-Phenylkreuzung

(3) $CH_3-CH=N-N(C_6H_5)-C_6H_5$

Diphenylhydrazon des Acetaldehyds.

Betrachten wir die von Baly[1]) und Tuck aufgenommene Absorptionskurve (Tafel I) von (2) und die von mir bestimmte Kurve von (3), so sieht man, daß sie sowohl in Bezug auf die allgemeine wie die Maximalabsorption einander sehr ähnlich sind. Die Grenze der allgemeinen Absorption liegt bei einer Schichtdicke von 10 mm $^n/_{100}$ bei beiden Hydrazonen zwischen $^1/\lambda = 3100$ und $^1/\lambda = 3020$, während das Maximum der selektiven Absorption bei $^1/\lambda = 3650$ (Baly und Tuck) bezw. 3750 (Nowak) liegt. Das Band ist sowohl beim Methyl- als auch beim Diphenylhydrazon sehr gut ausgebildet; das erstere von 2 liegt bei etwas geringerer Konzentration. Die einmalige Kreuzung am Imidrest durch Methyl oder Phenyl bedingt also keine wesentliche Änderung der Lichtabsorption gegenüber derjenigen des Acetaldehydphenylhydrazons.

2. Einmalige Kreuzung am Methinrest.

Substituiert man das Wasserstoffatom des Methinrestes einmal durch Methyl, das andere Mal durch Phenyl, so erhält man folgende zwei Verbindungen:

[1]) Soc. **89**, 986. (1906).

(4) $CH_3-C(CH_3)=N-NHC_6H_5$

das Acetonphenylhydrazon und

(5) $CH_3-C(C_6H_5)=N-NHC_6H_5$

das Acetophenonphenylhydrazon.

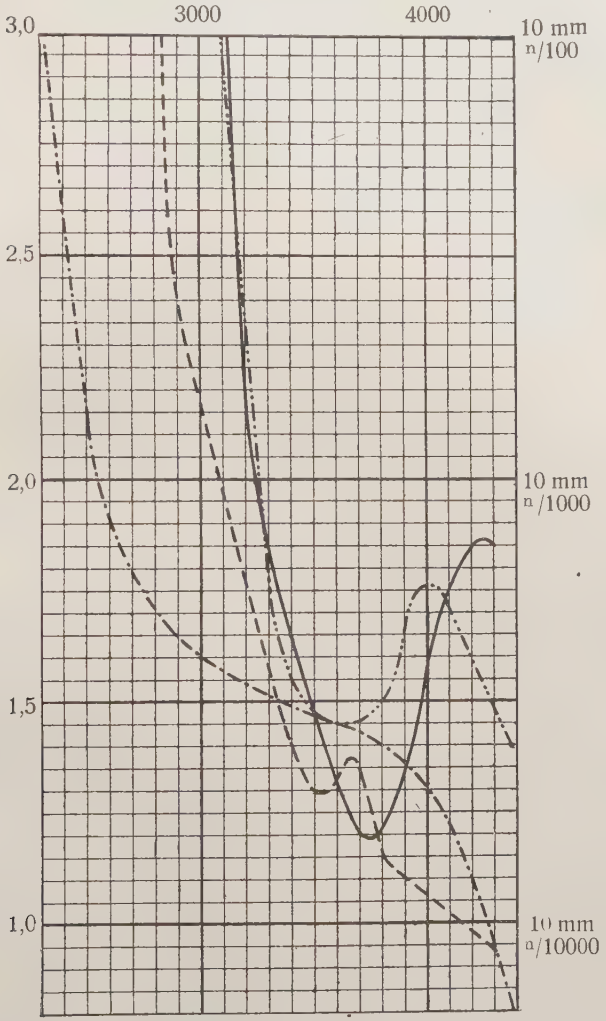
Die Absorptionskurven dieser beiden Hydrazone finden sich bei Baly[1]) und Tuck. Ich habe sie nochmals bestimmt und auf Tafel I eingezeichnet. Das Acetonphenylhydrazon (4) zeigt ein Absorptionsspektrum, das dem des Acetaldehydphenylhydrazons (1) sehr ähnlich ist. Ein Unterschied besteht nur in der Größe des Bandes. Eine Kreuzung durch ein C-Methyl hat demnach einen ebenso geringen Einfluß wie die Kreuzung durch ein N-Methyl. Die beiden Isomeren 2 und 4 (Tafel I) haben ein sehr ähnliches Absorptionsspektrum.

Im Gegensatz hierzu zeigt das Acetophenonphenylhydrazon (5) ein sehr stark ausgeprägtes Band, das gegenüber dem von 1 und 4 um 300 bis 400 Schwingungszahlen nach dem sichtbaren Spektrum zu verschoben ist. Eine C-Phenyl-Kreuzung hat also einen sehr großen optischen Einfluß, eine Tatsache, die leicht dadurch verständlich wird, daß hier die Konjugation der drei Chromophore um einen weiteren vierten Chromophor vergrößert wird. Von den beiden Isomeren, dem Acetaldehyddiphenylhydrazon (3) und dem Acetophenonphenylhydrazon (5) (Tafel I) ist die Absorption des letzteren sehr weit nach dem Rot zu verschoben.

[1]) Soc. **89**, 989, Tafel IV und 993, Tafel VIII (1906).

Grundsubstanz: Acetaldehydphenylhydrazon.
Zweimalige Kreuzung am Imid- und Methinrest.

Tafel II.



(1) ——— Acetaldehydphenylhydrazon.
(6) – – – – – Acetonmethylphenylhydrazon (Baly u. Tuck).
(8) —·—·— Acetophenonmethylphenylhydrazon } (in $CHCl_3$).
(9) —·—·—·— Acetophenondiphenylhydrazon }

3. Zweimalige Kreuzung am Imid- und Methinrest.

Man gelangt hierdurch zu folgenden vier Verbindungen:

(6) $CH_3 - C(CH_3) = N - N(CH_3) - C_6H_5$

Acetonmethylphenylhydrazon.

(7) $CH_3 - C(CH_3) = N - N(C_6H_5) - C_6H_5$

Acetondiphenylhydrazon.

(8) $CH_3 - C(C_6H_5) = N - N(CH_3) - C_6H_5$

Acetophenonmethylphenylhydrazon und

(9) $CH_3 - C(C_6H_5) = N - N(C_6H_5) - C_6H_5$

Acetophenondiphenylhydrazon.

Die Absorption des Hydrazons 6 ist von Baly[1]) und Tuck, die der Hydrazone 8 und 9 sind von mir gemessen worden (Tafel II). Das Acetondiphenylhydrazon (7) habe ich trotz mehrfacher Versuche nicht in fester, analysierbarer Form erhalten, sodaß ich auf die Bestimmung seines Spektrums verzichten mußte. Aus der Tafel II ist zu ersehen, daß die Grenze der allgemeinen Absorption von 6 bei $1/\lambda = 2840$, das Absorptionsmaximum bei $1/\lambda = 3550$ liegt. Das Acetonmethylphenylhydrazon (6) zeigt also eine geringe Bathochromie gegenüber 1, 2 und 4, außerdem eine große Schwächung des Absorptionsbandes. Durch gleichzeitige C-Methyl-Kreuzung und N-Methyl-Kreuzung im Acetaldehydphenylhydrazon (1) wird eine kleine optische Störung hervorgerufen.

[1]) Soc. **89**, 989, Tafel IV (1906).

Das Acetophenonmethylphenylhydrazon (8) hat ein großes breites Band, das gegen das Acetophenonphenylhydrazon (5) nach dem Gebiete der kürzeren Wellen verschoben ist, und das eher mit dem etwas tiefer liegenden Bande des Anfangsgliedes der Reihe, des Acetaldehydphenylhydrazons (1) harmoniert. Das Hydrazon (8) ist also lichtdurchlässiger als alle bisher beschriebenen Derivate 2, 3, 4, 5 und 6. Die gemeinsame C-Phenyl-Kreuzung und die N-Methyl-Kreuzung im Acetaldehydphenylhydrazon (1) haben auf das Lichtabsorptionsvermögen keinen wesentlichen Einfluß. Die sonst bathochrome Wirkung der C-Phenyl-Kreuzung wird hier durch die sonst wirkungslose N-Methyl-Kreuzung abgeschwächt.

Eine solche Störung äußert sich noch mehr, wenn im Acetaldehydphenylhydrazon zwei Kreuzungen durch je ein Phenyl eintreten. Beim Acetophenondiphenylhydrazon (9) ist keine ausgesprochene selektive Absorption mehr zu bemerken, dafür aber eine sehr beträchtliche Verschiebung der allgemeinen Absorption nach dem sichtbaren Spektralbezirk zu. Zweimalige Kreuzung durch Phenyl wirkt stark bathochrom.

Fassen wir alle, bei den Derivaten des Acetaldehydphenylhydrazons (1—9) erhaltenen Resultate (Tabelle I) zusammen, so kommen wir zu folgenden Ergebnissen:

Einmalige Kreuzung durch N-Methyl oder N-Phenyl ist von keinem oder einem zu vernachlässigenden optischen Einfluß. Einmalige C-Methyl-Kreuzung ist ebenfalls von geringem Einfluß, einmalige C-Phenyl-Kreuzung von erheblicher bathochromer Wirkung. Ganz besonders starke Änderungen des Absorptionsbildes treten aber dann zu Tage, wenn zwei Kreuzungen gleichzeitig erfolgen. Wir beobachteten hier teils hypsochrome, teils bathochrome Wirkungen.

II. Grundsubstanz: Benzaldehydphenylhydrazon

Um die Absorptionsverhältnisse der Hydrazone noch an anderen Beispielen klarzulegen, füge ich eine andere Versuchsreihe an, in der das Benzaldehydphenylhydrazon

$$C_6H_5 - CH = N - NH\,C_6H_5,$$

also eine Verbindung mit vier konjugierten Chromophoren

(10) $C_6H_5,\ CH=N,\ NH,\ C_6H_5$

den Ausgangspunkt bildet.

Die Absorptionskurve dieses Hydrazons ist zuerst von Baly[1]) und Tuck und später von Nowak[2]) bestimmt worden. Die Grenze der allgemeinen Absorption liegt für 10 mm $^n/_{100}$ bei $^1/_\lambda = 2500$, während das Maximum der selektiven Absorption bei $^1/_\lambda = 2950$ liegt. Die Absorptionskurve dieser Verbindung besitzt ein äußerst stark entwickeltes Band. Die von dem Benzaldehydphenylhydrazon ableitbaren Verbindungen sind in der Tabelle II mit ihren Absorptionsverhältnissen angeführt.

1. Einmalige Kreuzung am Imidrest.

Zwei Verbindungen von folgendem Typus:

Durch N-Methyl-Kreuzung

(11)
$$C_6H_5 - CH = N - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{N}} - C_6H_5$$

Benzaldehydmethylphenylhydrazon;

durch N-Phenyl-Kreuzung

(12)
$$C_6H_5 - CH = N - \underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{N}} - C_6H_5$$

Benzaldehyddiphenylhydrazon.

[1]) Soc. **89**. 992. Tafel VII (1906).

[2]) Inaug.-Diss. Leipzig 1913.

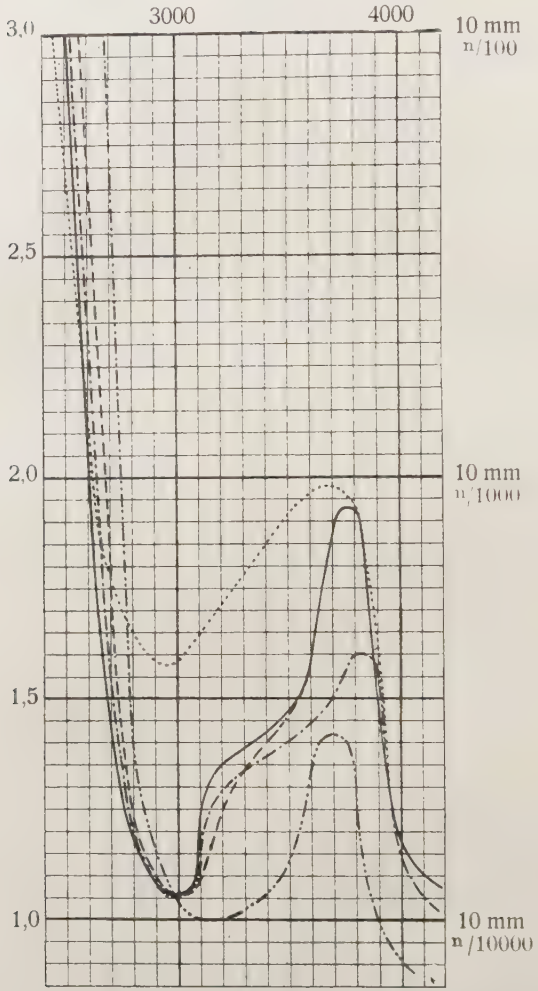
Tabelle II.

Name der Verbindung	Tafel bezw. Autor-Zitat	Grenze der allgemeinen Absorption	Maximum der selektiven Absorption	Gestalt des Bandes
Grundsubstanz. (10) $C_6H_5 - CH = N - NH\,C_6H_5$ Benzaldehydphenylhydrazon	Nowak	2500	2950	starkes tiefes Band
Einmalige Kreuzung am Imidrest. (11) $C_6H_5 - CH = N - N(CH_3) - C_6H_5$ Benzaldehydmethylphenylhydrazon	Nowak Tafel III	2560	2950	gut ausgebildetes starkes Band
(12) $C_6H_5 - CH = N - N(C_6H_5) - C_6H_5$ Benzaldehyddiphenylhydrazon	Nowak	2520	2950	starkes Band
Einmalige Kreuzung am Methinrest. (13) $C_6H_5 - C(CH_3) = N - NH\,C_6H_5$ Acetophenonphenylhydrazon	Baly-Tuck	2630	3200	breites Band
(14) $C_6H_5 - C(C_6H_5) = N - NH\,C_6H_5$ Benzophenonphenylhydrazon	Tafel III	2450	2950	starkes Band
Zweimalige Kreuzung am Imid- und Methinrest. (15) $C_6H_5 - C(CH_3) = N - N(CH_3) - C_6H_5$ Acetophenonmethylphenylhydrazon	Tafel V	3100	3650	ziemlich starkes Band
(16) $C_6H_5 - C(CH_3) = N - N(C_6H_5) - C_6H_5$ Acetophenondiphenylhydrazon	Tafel V	2290	—	Band verschwunden, Kurve stark gekrümmt
(17) $C_6H_5 - C(C_6H_5) = N - N(CH_3) - C_6H_5$ Benzophenonmethylphenylhydrazon	Tafel V	3150	3600	schwaches Band
(18) $C_6H_5 - C(C_6H_5) = N - N(C_6H_5) - C_6H_5$ Benzophenondiphenylhydrazon	Tafel V	2200	—	Kein Band, starke Krümmung zwischen $1/\lambda = 2400$ u. $1/\lambda = 3600$.

Grundsubstanz: Benzaldehydphenylhydrazon.

Einmalige Kreuzung am Imid- und Methinrest.

Tafel III.



(10) ——— Benzaldehydphenylhydrazon
(11) – – – – – Benzaldehydmethylphenylhydrazon
} (Nowak).

(12) ·—·—·— Benzaldehyddiphenylhydrazon.

(13) ·—·····—·····— Acetophenonphenylhydrazon (in $CHCl_3$).

(14) ····· Benzophenonphenylhydrazon (Nowak).

Ein Blick auf die Tabelle und auf die Tafel III lehrt, daß das Absorptionsbild dieser beiden Hydrazone nahezu dem des Benzaldehydphenylhydrazons (10) gleicht. Eine einmalige N-Methyl- und N-Phenyl-Kreuzung hat also keinen wesentlichen optischen Einfluß. Wir finden zwischen den Hydrazonen 10, 11 und 12 ganz ähnliche Beziehungen, wie zwischen den Hydrazonen 1, 2 und 3 der Tabelle I.

2. Einmalige Kreuzung am Methinrest.

Zwei Verbindungen von folgendem Typus:

Durch C-Methyl-Kreuzung

(13) $C_6H_5 - C(CH_3) = N - NHC_6H_5$

das Acetophenonphenylhydrazon;

durch C-Phenyl-Kreuzung

(14) $C_6H_5 - C(C_6H_5) = N - NHC_6H_5$

das Benzophenonphenylhydrazon.

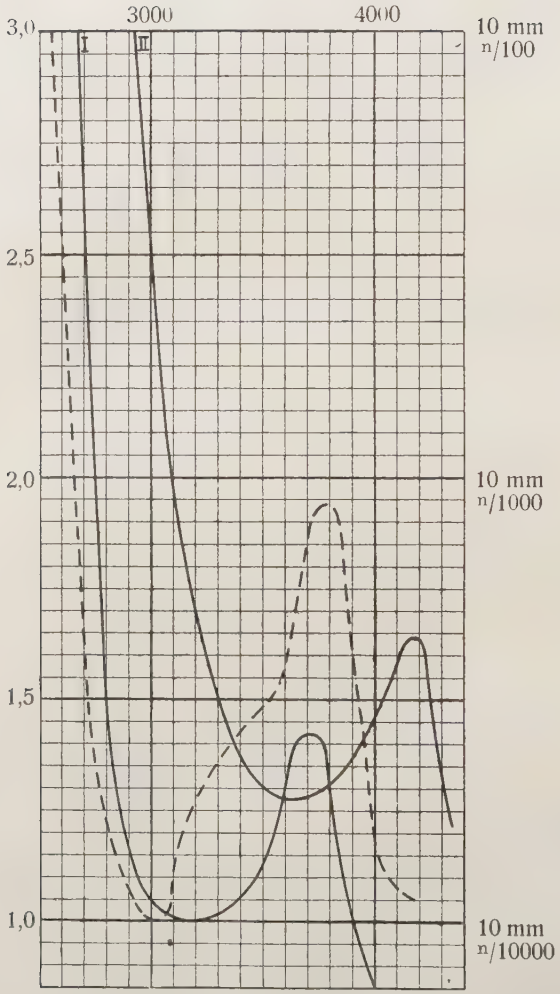
Die Kurven dieser beiden Hydrazone sind teils von Baly[1]) und Tuck, teils von Nowak[2]) bestimmt. (Vergl. Tafel III).

Man ersieht daraus, daß das Hydrazon (13) etwas lichtdurchlässiger ist als der Stammkörper (10), und daß das Hydrazon (14) in Bezug auf die Allgemeinabsorption und das Maximum der selektiven Absorption ganz dem Stammkörper gleicht; das Benzophenonphenylhydrazon (14) absorbiert erst bei etwas größerer Konzentration.

[1]) Soc. **89**, 993. Tafel VIII. (1906).

[2]) loc. cit.

Tafel IV.



(13) ——— (I) Phenylhydrazon des Acetophenons (Baly u. Tuck).

(11) – – – – – Benzaldehydmethylphenylhydrazon (Nowak).

(3) ——— (II) Acetaldehyddiphenylhydrazon (in $CHCl_3$).

Die einmalige C-Methyl- und C-Phenyl-Kreuzung ist also in Bezug auf die Absorptionsmaxima von keinem wesentlichen Einfluß, ebensowenig wie die N-Methyl- und N-Phenyl-Kreuzung. Infolgedessen sind die Absorptionsbilder der Verbindungen 10, 11, 12, 13 und 14 und, was besonders hervorzuheben ist, die Kurven der beiden Isomerenpaare 11 und 13, 12 und 14 einander sehr ähnlich.

Dem Benzaldehydmethylphenylhydrazon (11) und dem Acetophenonphenylhydrazon (13) ist weiterhin isomer das vorher besprochene Diphenylhydrazon des Acetaldehyds (3). Ihre drei Absorptionskurven sind der besseren Übersicht wegen noch einmal nebeneinander auf Tafel IV wiedergegeben. Wir ersehen daraus wiederum, wie das Hydrazon (3) mit nur drei konjugierten Chromophoren weit lichtdurchlässiger ist, als die Hydrazone 11 und 13 mit fortlaufender Kette von 4 Chromophoren.

3. Zweimalige Kreuzung am Imid- und Methinrest.

Durch zweimalige Substitution sowohl am Imid- als auch am Methinrest gelangen wir zu folgenden 4 Verbindungen:

(15) $C_6H_5 - C(CH_3) = N - N(CH_3) - C_6H_5$

Acetophenonmethylphenylhydrazon.

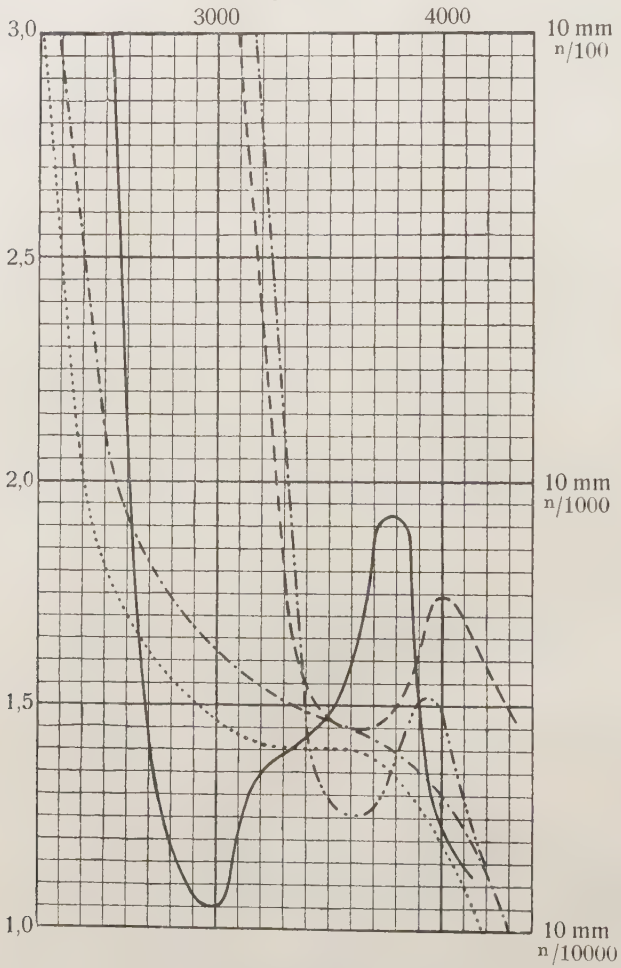
(16) $C_6H_5 - C(CH_3) = N - N(C_6H_5) - C_6H_5$

Acetophenondiphenylhydrazon.

(17) $C_6H_5 - C(C_6H_5) = N - N(CH_3) - C_6H_5$

Benzophenonmethylphenylhydrazon.

Grundsubstanz: Benzaldehydphenylhydrazon.
Zweimalige Kreuzung am Imid- und Methinrest.
Tafel V.



(10) ——— Benzaldehydphenylhydrazon (Nowak).

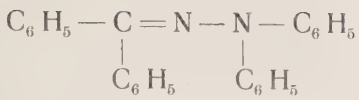
(15) - - - - - Acetophenonmethylphenylhydrazon (in $CHCl_3$).

(16) -·-·-·- Acetophenondiphenylhydrazon (in $CHCl_3$).

(17) —·—·— Benzophenonmethylphenylhydrazon (in $CHCl_3$).

(18) ····· Benzophenondiphenylhydrazon (in $CHCl_3$).

(18)



Benzophenondiphenylhydrazon.

Das Absorptionsspektrum des Acetophenonmethylphenylhydrazons ist von Baly[1]) und Tuck, das des Benzophenonmethylphenylhydrazons von Nowak[2]), die des Acetophenondiphenylhydrazons und des Benzophenondiphenylhydrazons von mir gemessen worden. (Tafel V).

a) Das Acetophenonmethylphenylhydrazon. (15).

Dieses Hydrazon hat ein ziemlich starkes Band, das gegenüber den bisher besprochenen Derivaten des Benzaldehydphenylhydrazons weit in das Ultraviolett verschoben ist.

Während also eine einmalige C-Methyl-Kreuzung (13) und eine einmalige N-Methyl-Kreuzung (11) kaum einen optischen Effekt gegenüber dem Stammkörper (10) zur Folge hat, ruft eine zweimalige Kreuzung durch Methyl eine unerwartet starke Hypsochromie hervor.

b) Das Acetophenondiphenylhydrazon. (16).

Während eine einmalige N-Phenyl-Kreuzung (12) oder eine einmalige C-Methyl-Kreuzung (13) keine wesentlichen Absorptionsänderungen gegenüber dem Stammkörper hervorrufen, wirken die beiden vereinten C-Methyl- und N-Phenyl-Kreuzungen sehr störend auf die Absorption ein. Das bisher fast immer beobachtete Band ist bei dem Acetophenondiphenylhydrazon verschwunden, dafür aber eine starke Ausdehnung der all-

[1]) Soc. 89. 989. Tafel VIII. (1906).

[2]) Inaug.-Diss. Leipzig 1913.

gemeinen Absorption nach dem Rot zu eingetreten. Wir können hier demnach eine bathochrome Wirkung konstatieren.

c) Das Benzophenonmethylphenylhydrazon. (17).

Bei diesem Hydrazon wirken die vereinten C-Phenyl- und die N-Methyl-Kreuzungen so stark hypsochrom, daß das hier noch vorhandene Absorptionsband (Tafe V) gegenüber dem Stammkörper sehr bedeutend nach dem Ultraviolett hin verschoben ist. Das Absorptionsbild dieses Hydrazons ist fast gleich mit dem des Hydrazons 15, trotzdem im Falle 17 Phenyl- und Methyl-Kreuzung, im Falle 15 eine zweimalige Methyl-Kreuzung obwaltet.

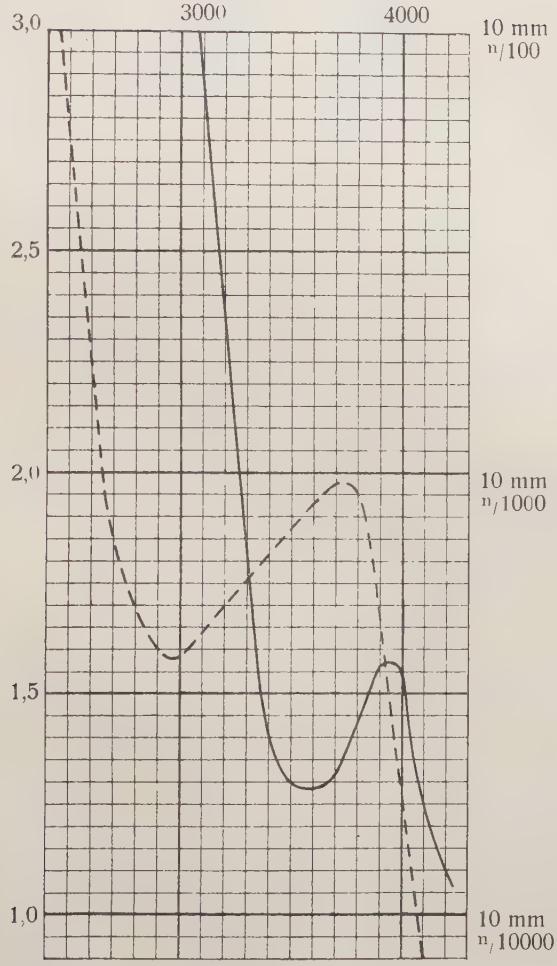
Besonders hervorzuheben ist, daß die beiden isomeren Hydrazone, das Acetophenondiphenylhydrazon (16) und das Benzophenonmethylphenylhydrazon (17) so außerordentlich verschiedene Absorptionsbilder haben. Die allgemeine Absorption bei 10 mm $^{n}/_{100}$ Lösung ist bei (17) im Vergleich zu (16) um beinahe 800 Schwingungszahlen weiter in das Ultraviolett verschoben.

d) Das Benzophenondiphenylhydrazon. (18)

Dieses Hydrazon zeigt keine selektive Absorption. Mit dem Verschwinden des Bandes rückt dafür die allgemeine Absorption, entsprechend der hellgelben Farbe dieser Verbindung, sehr stark in das sichtbare Spektrum vor.

Vergleichen wir nun die 4 letzten Verbindungen mit zweimaliger Kreuzung untereinander, so sehen wir, daß gerade so wie bei den 4 letzten Verbindungen der ersten Tabelle (6, 7, 8 und 9) mit ebenfalls zweifacher Kreuzung die Absorptionsbilder große unübersehbare

Tafel VI.



——— Benzophenonhydrazon (in $CHCl_3$).

– – – – Benzophenonphenylhydrazon (in $CHCl_3$).

Verschiedenheiten aufweisen. Man kann daher die Beziehungen zwischen der Konstitution und der Lichtabsorption hier nicht mehr zahlenmäßig zum Ausdruck bringen. So einfach die optischen Verhältnisse bei einmaliger Methyl- oder Phenyl-Kreuzung sind, so kompliziert gestalten sie sich, wenn zweimalige Kreuzung auftritt.

Das Typische der bisher besprochenen Absorptionsspektren ist (mit zwei Ausnahmen zweimaliger Kreuzungen) ein Band, dessen Kopf bei $^1/\lambda = 2950$ und $^1/\lambda = 3670$ liegt. Nowak[1]) hat dieses Band als „Hydrazonband" bezeichnet und sein gesetzmäßiges Auftreten der allen diesen Verbindungen eigenen Gruppe

$$>C=N-NH-C_6H_5,$$

also der additiven Wirkung der 3 konjugierten Chromophore zugeschrieben. Um nun diese Hypothese zu prüfen, mußte ermittelt werden, wie einfache Hydrazone, die also nur die Gruppe

$$>C=N-NH_2$$

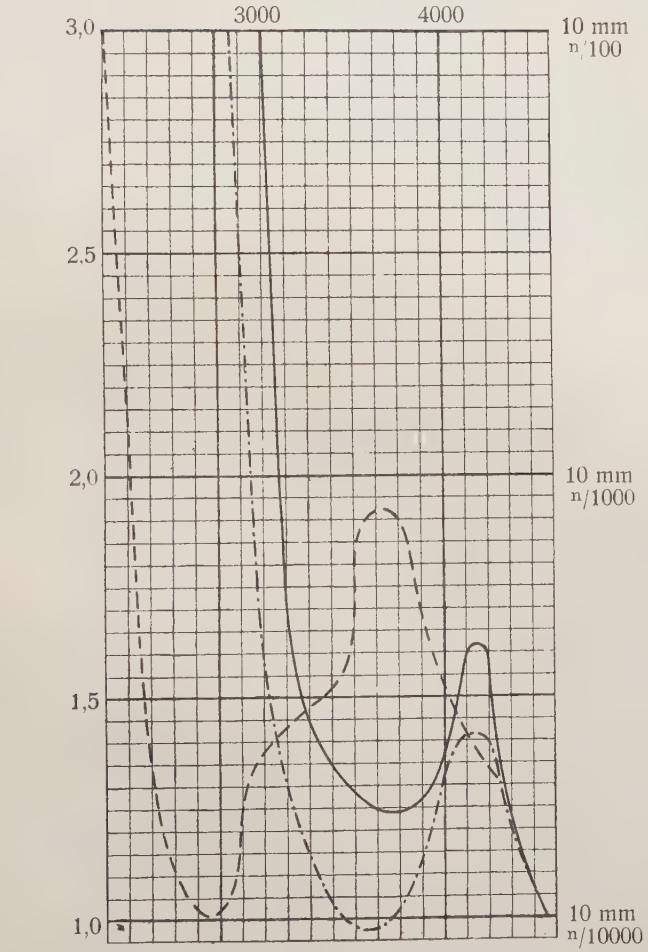
enthalten, absorbieren. Ich habe zu diesem Zwecke zunächst das einfache Hydrazon des Benzophenons

$$\begin{array}{l} C_6H_5-C=N-NH_2 \\ \quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad C_6H_5 \end{array}$$

dargestellt. Seine Absorptionskurve findet sich auf Tafel VI. Wir entnehmen ihr, daß das Benzophenonhydrazon stark selektiv absorbiert, der Kopf des Bandes liegt bei $^1/\lambda = 3570$, während die Grenze der allgemeinen Absorption für 10 mm $^n/_{100}$-Lösung bei $^1/\lambda = 3100$ liegt. Da wir nun im Laufe der weiteren Untersuchungen noch einige andere einfache Hydrazone kennen lernen werden,

[1]) Inaug.-Diss. Leipzig 1913.

Tafel VII.



——— Benzophenonhydrazon (in $CHCl_3$).

– – – – – Benzaldehydphenylhydrazon (Nowak).

–·–·–·– Formaldehyddiphenylhydrazon (in $CHCl_3$).

die ebenfalls selektiv absorbieren, so sind wir berechtigt, das Auftreten des Hydrazonbandes schon dem optischen Einfluß der zwei konjugierten Chromophore

$$>C=N \text{ und } -NH_2$$

zuzuschreiben [1]). Die Einführung einer Phenylgruppe an dem Imidrest ruft lediglich durch die Verlängerung der Chromophor-Konjugation eine bathochrome Wirkung hervor, wie dies z. B. bei einem Vergleich mit dem Benzophenonphenylhydrazon deutlich zu Tage tritt. (Tafel VI.)

Dem Benzophenonhydrazon

$$C_6H_5 - \underset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{|}{C}} = N - NH_2$$

sind isomer das bereits erwähnte

Benzaldehydphenylhydrazon (10)

$$C_6H_5 - CH = N - NH\,C_6H_5$$

und das

Formaldehyddiphenylhydrazon

$$CH_2 = N - N - \underset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{|}{C_6H_5}}.$$

Die Absorptionsspektren sind auf Tafel VII verzeichnet. Die größte Absorption zeigt das Benzaldehydphenylhydrazon mit der fortlaufenden, nicht gekreuzten Kette von 4 Chromophoren. Ihm folgt das Formaldehyddiphenylhydrazon mit 3 konjugierten Chromophoren und

[1]) H. Stobbe und R. Nowak beabsichtigen eine weitere optische Analyse der noch einfacheren — C=N-Verbindungen, der Aldehyd- und Ketonimide auszuführen. Erst wenn die Spektren dieser Verbindungen bekant sein werden, wird man einen allgemeinen optischen Vergleich zwischen den Verbindungen mit der Gruppe — C=N- und den korrespondierenden C=O-Verbindungen (Aldehyde und Ketone) anstellen können.

einmaliger N-Kreuzung. Das Benzophenonhydrazon mit 3 konjugierten Chromophoren und einer einmaligen C-Kreuzung ist lichtdurchlässiger als die beiden anderen Verbindungen. Die C-Phenyl-Kreuzung ist demnach von stärkerer hypsochromer Wirkung als die N-Phenyl-Kreuzung, entsprechend den oben entwickelten Tatsachen.

Gerade bei solchen Reihen isomerer Verbindungen spiegeln sich die Beziehungen zwischen Lichtabsorption und Konstitution am besten wieder.

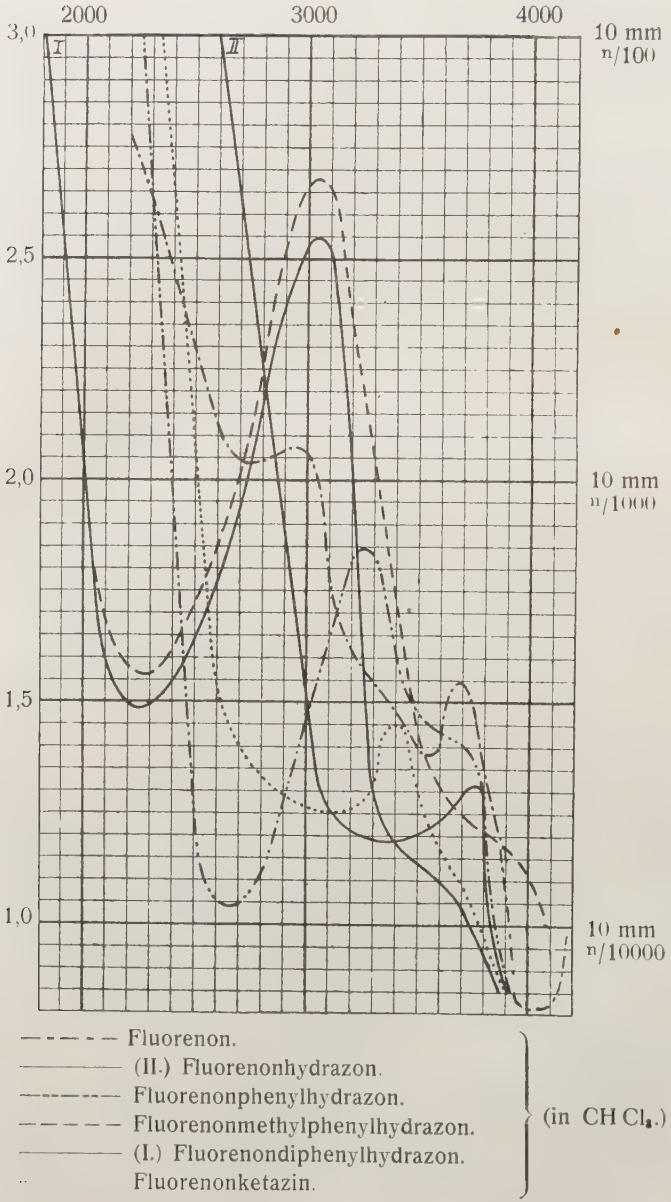
III. Die Hydrazone zyklischer Ketone.

Nachdem Seydel[1]) die Lichtabsorption der Monophenyl-, Methylphenyl- und Diphenylhydrazone des Fluorenons und anderer zyklischer Ketone für den sichtbaren Teil des Spektrums untersucht hatte, hat Funke[2]) dieselben Verbindungen auch für den ultravioletten Teil gemessen; er benutzte hierfür Alkohol als Lösungsmittel.

Ich habe nun, anschließend an diese Untersuchungen, sowohl die oben erwähnten, als auch eine weitere Reihe einfacher und substituierter Hydrazone zyklischer Ketone und Ketosäuren auf ihre optischen Eigenschaften untersucht und mein Augenmerk hauptsächlich darauf gerichtet, ob sich irgendwelche Analogien mit den im vorhergehenden Teil besprochenen Hydrazonen konstatieren lassen könnten. Als Lösungsmittel habe ich Chloroform verwandt, das vorher durch Ausschütteln mit konzentrierter Schwefelsäure und nachheriges Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat optisch rein gemacht worden war.

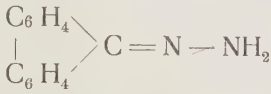
[1]) Inaug.-Diss. Leipzig 1909.
[2]) Inaug.-Diss Leipzig 1910, p. 21.

Tafel VIII.


2000
3000
4000
3,0
2,5
2,0
1,5
1,0
I
II
10 mm n/100
10 mm n/1000
10 mm n/10000
Fluorenon.
(II.) Fluorenonhydrazon.
Fluorenonphenylhydrazon.
Fluorenonmethylphenylhydrazon.
(I.) Fluorenondiphenylhydrazon.
Fluorenonketazin.
(in $CHCl_3$.)

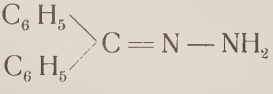
1. Hydrazone des Fluorenons.

Beginnen wir unsere Betrachtung mit den Hydrazonen des Fluorenons. Das Fluorenonhydrazon



wurde nach der Methode von Wieland und Roseen[1]) dargestellt, das Phenylhydrazon, das Methylphenyl- und Diphenylhydrazon sind von Funke[2]) beschrieben worden. Die Absorptionskurven finden sich auf Tafel VIII, andere Angaben über Körperfarben usw. in Tabelle III, auf der zugleich, eines späteren Vergleiches wegen, auch die korrespondierenden Hydrazone des Benzophenons eingetragen sind (s. Seite 34).

Das hellgelbe Hydrazon des Fluorenons hat ein sehr großes Band, das uns schon beim Benzophenonhydrazon



---

[1]) Ann. **381**, 231 (1911). Das Hydrazon entsteht durch gelindes Erwärmen von Fluorenon mit Hydrazinhydrat. Hellgelbe Nadeln. Fp. 149°. Werden Fluorenon und Hydrazinhydrat im geschmolzenen Rohr auf 300° erhitzt, so entsteht das bordeauxrote Fluorenonketazin

das von Wieland und Roseen (loc. cit.) erst durch Oxydation des Fluorenonhydrazons mit Jod erhalten worden ist. Schmelzpunkt 259° (aus Chloroform).

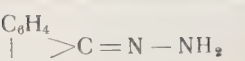
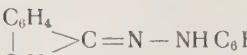
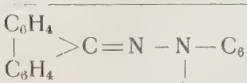
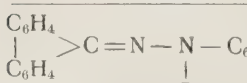
Analyse: 0,1538 g Sbst: 0,5866 g CO_2; 0,0725 g H_2O.
$C_{26}H_{16}N_2$: Ber. C 87,64 H 4,49.
. Gef. C 87,42 H 4,43.

Die Absorptionskurve des Ketazins findet sich ebenfalls auf Tafel VIII.

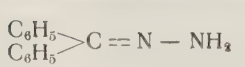
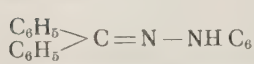
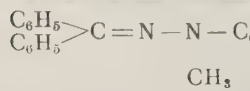
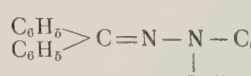
[2]) loc. cit.

Tabelle III.

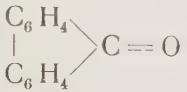
Hydrazone des Fluorenons.

	Tafel	Körperfarbe	Grenze d. allg. Absorption bei 10 mm $^n/_{100}$ Lösung	Maximum der selektiven Absorption	Gestalt des Bandes
	Tafel VIII	hellgelb	2600	3350	großes flaches Band
	„	gelb	2250	2650	großes sehr tiefes Band
	„	rot	1820	2250	große sehr stark ausgebildete Bänder
	„	rot	1820	2250	

Hydrazone des Benzophenons.

	Tafel VI	weiß	3100	3550	starkes Band
	„	weiß	2450	2950	starkes Band
	Tafel V	schwach gelblich	3150	3600	ziemlich schwaches Band
	„	hellgelb	2200	—	kein Band, starke Krümmung der Kurve zwisch. $1/\lambda$ = 2400—3600

entgegengetreten ist, und das wir nach den obigen Erörterungen den beiden konjugierten Chromophoren $C=N|-NH_2$ zuzuschreiben haben. Das Fluorenon



selbst hat ein ganz anderes Spektrum (vgl. Tafel VIII), nämlich zwei Bänder, das eine bei $1/\lambda = 3550$, das andere bei $1/\lambda = 2750$. Diese beiden kleinen Ketonbänder haben beim Übergang in das Hydrazon dem einzigen großen „Hydrazonbande" Platz gemacht.

Das gelbe Phenylhydrazon hat ebenfalls ein einziges sehr tiefes Band bei $1/\lambda = 2650$, das gegen das Band des Hydrazons ($1/\lambda = 3350$) um 700 Schwingungszahlen nach dem Rot zu verschoben ist. Die Verlängerung der konjugierten Chromophoren-Kette, der Übergang der Kette $-C=N-NH_2$ in die Kette $>C=N-NH \cdot C_6H_5$ hat wie immer eine starke Farbvertiefung zur Folge.

Das rote Methylphenylhydrazon und das rote Diphenylhydrazon haben eine fast identische Lichtabsorption; das Spektrum beider Verbindungen hat ein außerordentlich tiefes Band ($1/\lambda = 2250$), dessen Maximum gegen das Monophenylhydrazon um weitere 300 Schwingungszahlen in den sichtbaren Spektralbereich hinein verschoben ist. Die Kreuzung am Imidrest der Chromophoren-Kette $>C=N-NH \cdot C_6H_5$ durch Phenyl oder Methyl wirkt hier stark bathochrom, und zwar beide Radikale in gleichem Grade.

Wir konstatieren also, daß sich die Farbe der vier Verbindungen kontinuierlich von dem einfachen Hydrazon über das monosubstituierte zu dem disubstituierten Hydrazon vertieft.

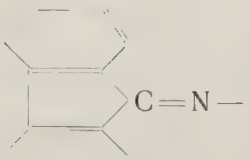
2. Vergleich der Lichtabsorption der Hydrazone des Fluorenons und des Benzophenons.

Die Absorptionsverhältnisse der Benzophenonderivate sind ebenfalls auf Tabelle III zu finden. Man erkennt auf den ersten Blick, daß die Lichtabsorption der Fluorenonderivate sich viel einfacher gestaltet als die der entsprechenden Benzophenonhydrazone. Die letzeren zeigen bei dem Übergang des einfachen Hydrazons in die substituierten Verbindungen keine kontinuierliche Steigerung der Absorption, sondern teils Hypsochromie teils Bathochromie. Der Grund hierfür liegt darin, daß erstens bei den Benzophenonderivaten (vergl. Seite 26 und Tafel V, VI und VII) die doppelte Kreuzung der Chromophoren-Kette

$$C_6H_5 - \underset{|}{C}=N-\underset{|}{N}-C_6H_5$$

durch Phenyl oder Methyl eine große optische unübersehbare Störung hervorruft, und daß zweitens durch Wegfall solcher doppelten Kreuzungen bei den Fluorenonderivaten optische Störungen nicht verursacht werden können.

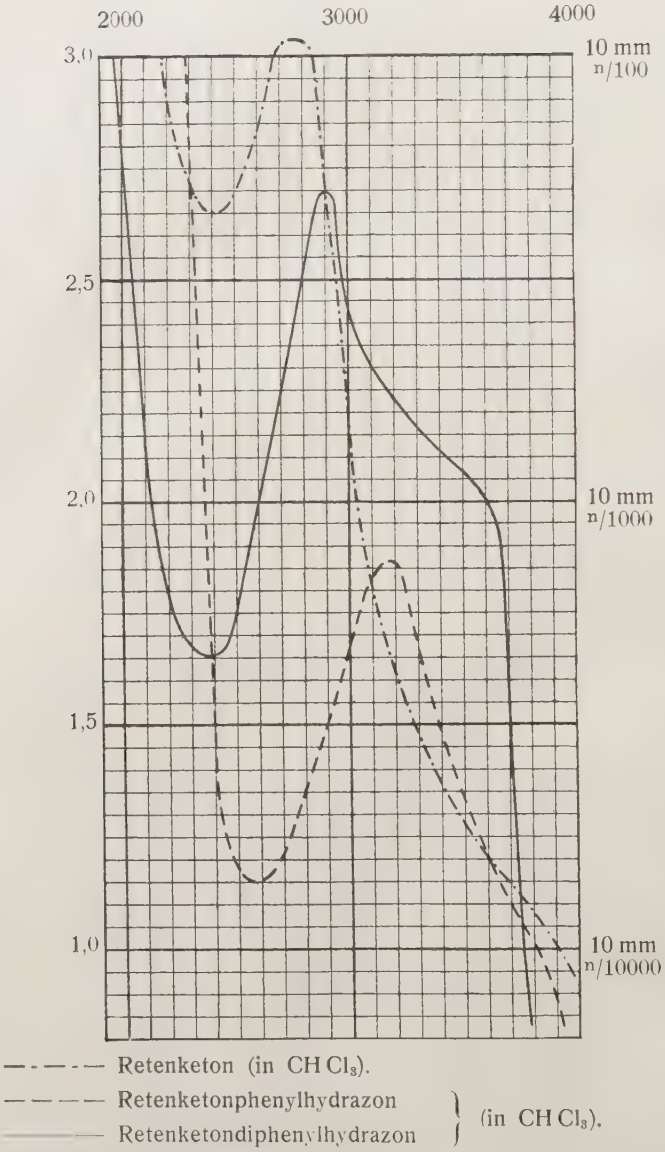
Wir besitzen in den Fluorenonderivaten einen komplexen, stets unveränderlichen Chromophor, nämlich die Gruppe



an Stelle der drei gekreuzten Chromophore in den Benzophenonderivaten

$$C_6H_5 - C = N -$$
$$\quad\quad\quad

Tafel IX.


2000
3000
4000
3,0
2,5
2,0
1,5
1,0
10 mm n/100
10 mm n/1000
10 mm n/10000
Retenketon (in $CHCl_3$).
Retenketonphenylhydrazon
Retenketondiphenylhydrazon
(in $CHCl_3$).

das Chrysoketon

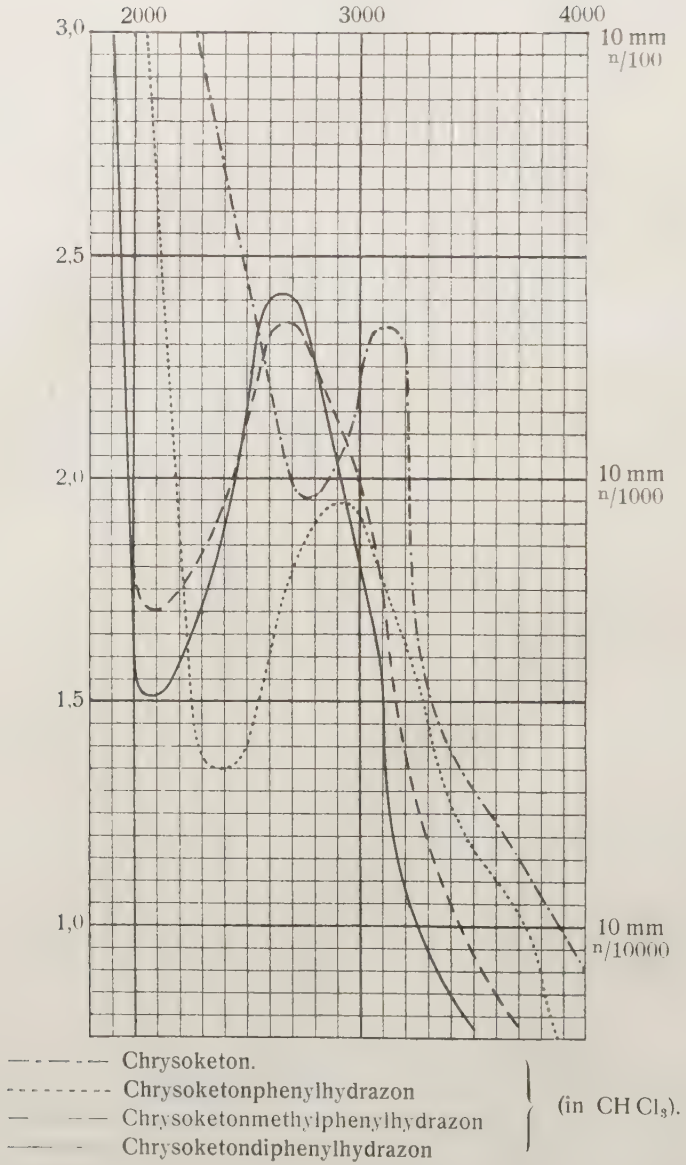
sowie einige ihrer mono- und disubstituierten Hydrazone auf ihre optischen Eigenschaften untersucht. Die Kurven ihrer Chloroformlösungen finden sich auf den Tafeln IX und X. In der folgenden Tabelle IV sind die Absorptionsverhältnisse zweier Derivate des Retenketons näher charakterisiert sowie deren Körperfarben berücksichtigt.

Tabelle IV.

Name der Verbindung	Tafel Autor	Körperfarbe	Grenze der allgemeinen Absorption	Maximum der selektiven Absorption	Gestalt des Bandes
Retenketon	Tafel IX	gelb	2180	2400	schwaches Band in 10 mm $^{n}/_{100}$ Konzentration
Retenketon-phenylhydrazon	Tafel IX	orange	2300	2580	sehr tiefes Band
Retenketon-diphenylhydrazon	Tafel IX	rot	1980	2400	außergewöhnlich tiefes Band

Ein Vergleich dieser drei Kurven lehrt, daß der Übergang vom Keton zum Phenylhydrazon mit einer Farbvertiefung verbunden ist, die sich einerseits in der

Tafel X.


2000
3000
4000
3,0
2,5
2,0
1,5
1,0
10 mm n/100
10 mm n/1000
10 mm n/10000
Chrysoketon.
Chrysoketonphenylhydrazon
Chrysoketonmethylphenylhydrazon
Chrysoketondiphenylhydrazon
(in $CHCl_3$).

Verschiebung des Bandes nach dem Rot zu äußert, andrerseits mit einer sehr beträchtlichen Verstärkung der selektiven Absorption verbunden ist. Die Kreuzung der Chromophoren-Kette des Phenylhydrazons durch N-Phenyl (Bildung des Diphenylhydrazons), ruft eine weitere Bathochromie, sowie eine nochmalige Verstärkung der selektiven Absorption hervor, Verhältnisse, die uns bereits bei den Derivaten des Fluorenons in analoger Weise entgegengetreten sind. Außerdem ist die Gestalt und die Lage des Bandes denen der Fluorenonderivate zum Verwechseln ähnlich Die beiden auxochromen Gruppen, Methyl- und Phenyl, haben keinen Einfluß auf die Gesamtabsorption.

Die Absorptionsverhältnisse des Chrysoketons und seiner mono- und disubstituierten Derivate finden wir in der folgenden Tabelle.

Tabelle V.

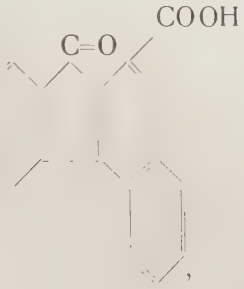
Name der Verbindung	Tafel	Körperfarbe	Grenze der allgemeinen Absorption	Maximum der selektiven Absorption	Gestalt des Bandes
Chrysoketon	Tafel X	orangefarben	2280	2750	starkes Band
Chrysoketon-phenylhydrazon	Tafel X	hellrot	2050	2400	sehr starkes Band
Chrysoketon-methylphenyl-hydrazon	Tafel X	dunkelrot	1900	2100	sehr starkes Band
Chrysoketon-diphenylhydrazon	Tafel X	hellrot	1900	2100	sehr starkes Band

Ein Vergleich dieser Verbindungen zeigt uns, daß beim Übergang des Chrysoketons in sein Phenylhydrazon eine beträchtliche Farbdifferenz zu konstatieren ist, die sich in einer sehr bemerkbaren Verstärkung der selektiven Absorption wie auch in einer Verschiebung der Absorptionskurve nach dem langwelligen Spektralbereich zu äußert. Weiter wirkt, wie wir dies bei dem Methylphenyl- und Diphenylhydrazon des Fluorenons beobachten konnten, die Kreuzung am Imidrest sowohl durch Methyl wie durch Phenyl in beiden Fällen gleich bathochrom. Auffallend erscheint, daß die Körperfarbe des Methylphenylhydrazons dunkler ist als die des Diphenylhydrazons. Dieser Unterschied wird wahrscheinlich auf eine dünnere Schichtung der Kristallindividuen zurückzuführen sein.

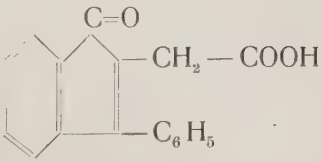
Vergleichen wir zum Schluß noch die korrespondierenden Hydrazone des Reten- und des Chrysoketons, so ergibt sich, daß das Chrysoketon, wie dessen mono- und disubstituierten Hydrazone sämtlich eine dunklere Farbe haben als die entsprechenden Retenketonderivate, ein Umstand, der sich durch die Angliederung eines dritten Benzolringes an den komplexen Chromophor des Fluorenons befriedigend erklären läßt. Naphtalinderivate sind ja beispielsweise stets dunkler als die korrespondierenden Benzolderivate.

V. Derivate einiger zyklischer Ketosäuren.

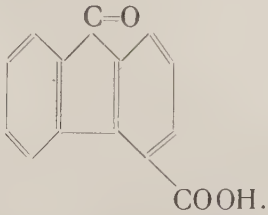
Zur weiteren Begründung der eben besprochenen optischen Gesetzmäßigkeiten möchte ich noch die Absorptionsverhältnisse einiger halbchinoïder Ketosäuren und ihrer Hydrazone erörtern, und zwar an den Derivaten der Chrysoketonkarbonsäure



der Phenylindonessigsäure

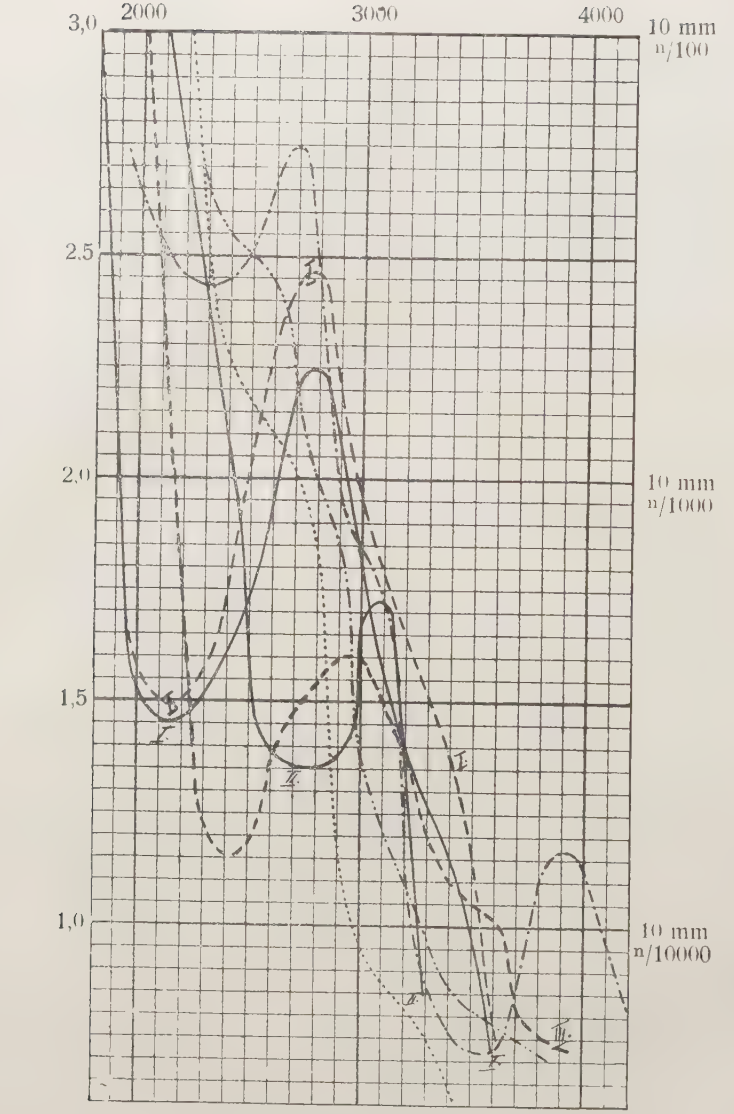


und ihrer Ester und der 9 Ketofluoren- 4 karbonsäure



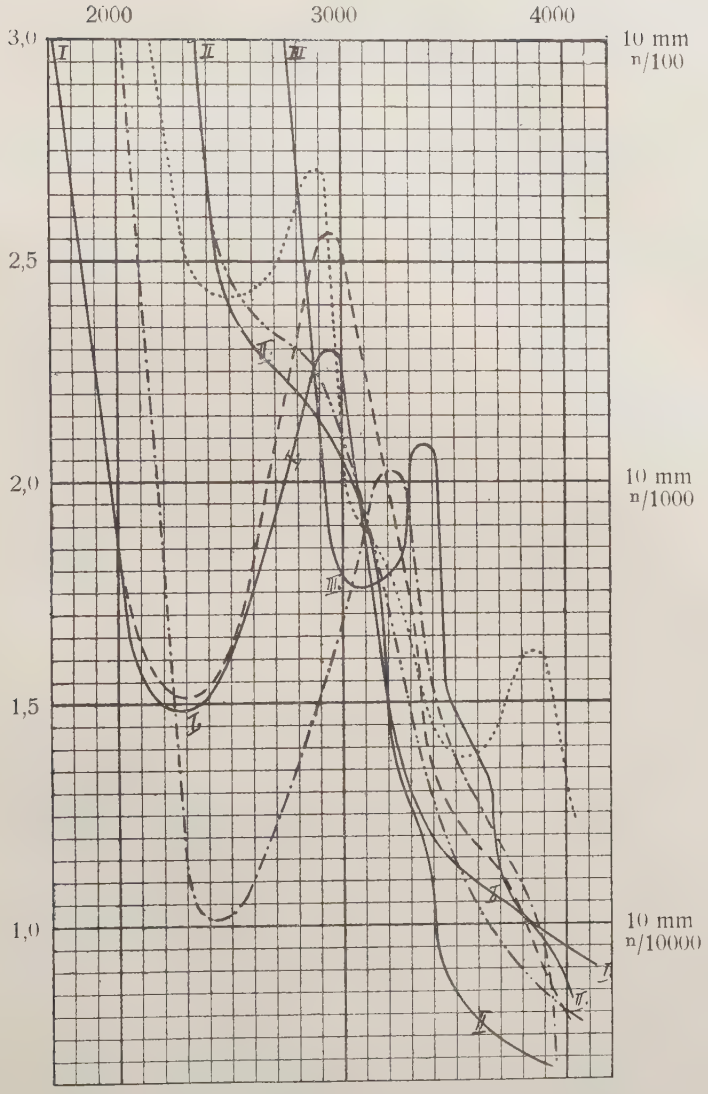
Die optischen Daten, sowie die Körperfarben dieser Verbindungen sind in folgenden Tabellen niedergelegt.

Tafel XI.



— - - - - Chrysoketonkarbonsäure
- — (II) Chrysoketonkarbonsäurehydrazon } (in $CHCl_3$).
— — — (II) Chrysoketonkarbonsäurephenylhydrazon (Funke).
— — — (I) Chrysoketonkarbonsäuremethylphenylhydrazon
(I) Chrysoketonkarbonsäurediphenylhydrazon } (in $CHCl_3$)
— - — - — Chrysoketonkarbonsäureoxim

Tafel XII.



..... Phenylindonessigsäure.
——— (III.) Phenylindonessigsäurehydrazon.
– – – – Phenylindonessigsäurephenylhydrazon
– – – – Phenylindonessigsäuremethylphenylhydrazon.
——— (I.) Phenylindonessigsäurediphenylhydrazon.
– – – – Oxim der Phenylindonessigsäure.
——— (II.) Oxim des Phenylindonessigsäureäthylesters.

} (in $CHCl_3$.)

Chrysoketonkarbonsäure und ihre Hydrazone.

Name der Verbindung	Tafel	Körperfarbe	Grenze der allgemeinen Absorption	Maximum der selektiven Absorption	Gestalt des Bandes
Chrysoketonkarbonsäure	XI	rot	1940	2300 3550	zwei gut ausgebildete Bänder
Hydrazon	XI	gelb	2100	2750	starkes Band
Phenylhydrazon	XI	gelb	2030	2450	starkes Band
Methylphenylhydrazon	XI	rot	1800	2150	auffallend stark ausgebildete Bänder
Diphenylhydrazon	XI	rot	1800	2150	

Phenylindonessigsäure und ihre Hydrazone.

Phenylindonessigsäure	XII	gelb	2150	2500 3550	zwei gut ausgebildete Bänder
Hydrazon	XII	gelb	2750	3100	starkes Band
Phenylhydrazon	XII	orangegelb	2020	2400	sehr starke tiefe Bänder
Methylphenylhydrazon	XII	rot	1720	2250	
Diphenylhydrazon	XII	dunkelrot	1720	2250	

Die Ester der Phenylindonessigsäure und ihre Hydrazone.

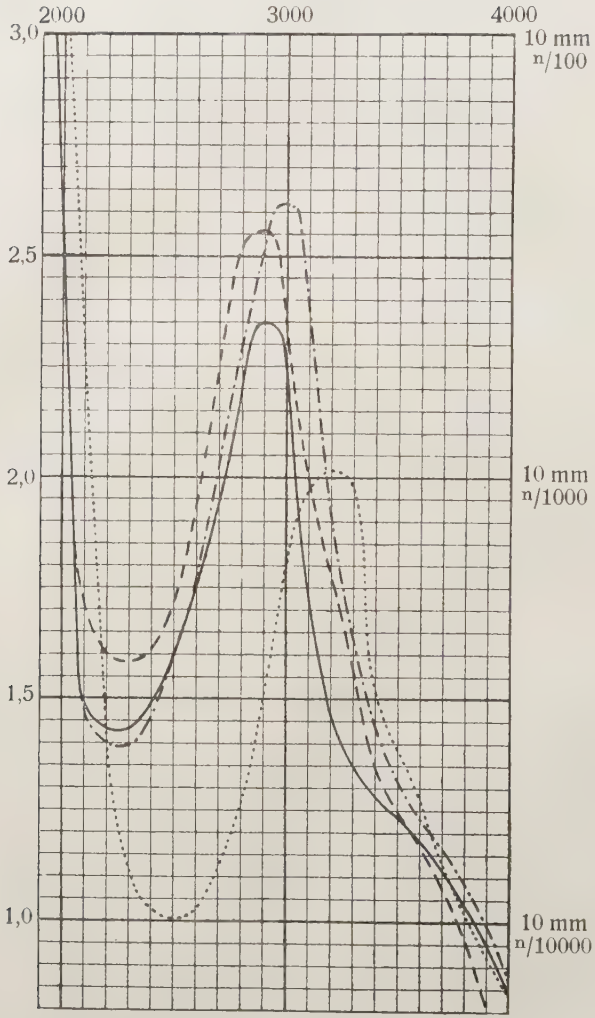
Name der Verbindung	Tafel	Körperfarbe	Grenze der allgemeinen Absorption	Maximum der selektiven Absorption	Gestalt des Bandes
Phenylindonessigsäuremethylesterphenylhydrazon	XIII	gelb	2020	2500	sehr tiefe sehr stark ausgebildete Bänder
Phenylindonessigsäuremethylestermethylphenylhydrazon	XIII	gelb	1980	2250	
Phenylindonessigsäureäthylestermethylphenylhydrazon	XIII	rot	1980	2300	
Phenylindonessigsäureäthylesterdiphenylhydrazon	XIII	rot	1980	2300	

9-Ketofluoren-4-karbonsäure.

9-Ketofluoren-4-karbonsäure	XIV	hellgelb	2310	2600 3800	das erste Band schwach, das zweite stärker ausgebildet
Phenylhydrazon	XIV	gelb	2 70	2500	starkes Band
Methylphenylhydrazon	XIV	rot	2000	2300	starke tiefe Bänder
Diphenylhydrazon	XIV	rot	2000	2250	

Um Wiederholungen zu vermeiden, beschreibe ich die Absorptionsverhältnisse der zyklischen Ketonsäuren und die der einzelnen Gruppen von Hydrazonen zusammen. Ein Blick auf die in den Tafeln XI, XII, XIII

Tafel XIII.



- - - - - - - - Phenylindonessigsäuremethylesterphenylhydrazon
— · — · — · Phenylindonessigsäuremethylestermethylphenylhydrazon
— — — — Phenylindonessigsäureäthylestermethylphenylhydrazon
——— Phenylindonessigsäureäthylesterdiphenylhydrazon

} (in $CHCl_3$).

und XIV eingetragenen Kurven lehrt uns, daß das Spektrum aller drei Ketosäuren zwei Bänder hat, das eine zwischen $1/\lambda = 2300$ und $1/\lambda = 2600$, das zweite im kurzwelligen Teil des Spektrums zwischen $1/\lambda = 3500$ und $1/\lambda = 3800$. Die beiden Bänder der Chrysoketon- und der Phenylindonessigsäure sind gut, die der 9-Ketofluoren-4-karbonsäure weniger gut ausgebildet. Bei dem Übergange der Ketosäuren in ihre einfachen, mono- oder disubstituierten Hydrazone treten beträchtliche Änderungen der Absorption ein. Die beiden Bänder der Ketoverbindung verschwinden, um einem neuen, im langwelligen Teile des Spektrums liegenden Bande Platz zu machen. Diese auffallende Änderung der selektiven Absorption kann man sich so erklären, daß die Schwingungen, die die zweimalige selektive Absorption der Ketoverbindungen hervorrufen, sich bei den Hydrazonen konzentrieren und so das eine sehr tiefe „Hydrazonband" erzeugen.

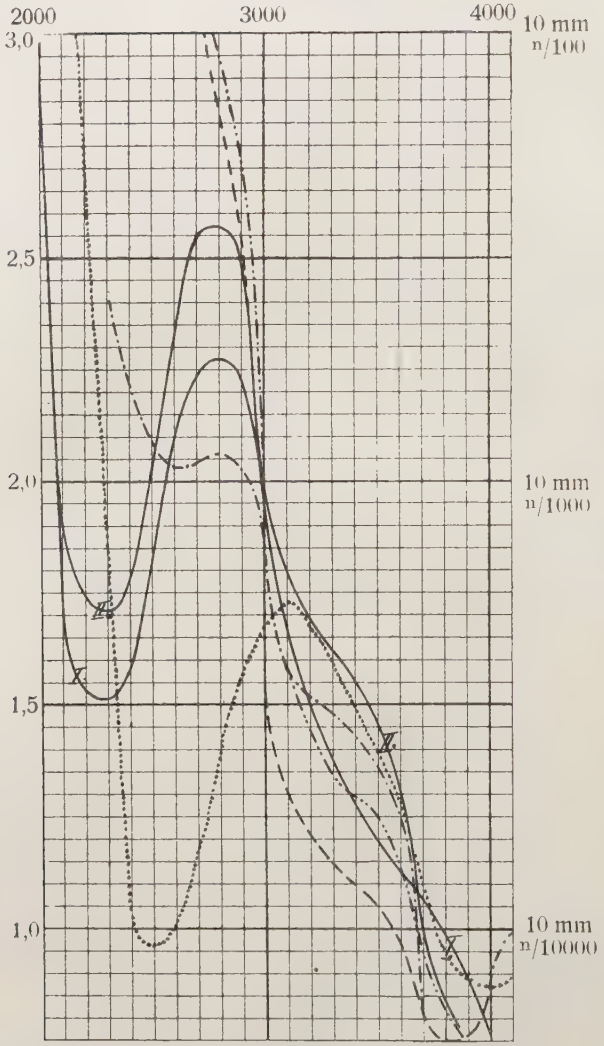
a) Einfache Hydrazone.

Von solchen Hydrazonen habe ich das der Chrysoketonkarbonsäure und der Phenylindonessigsäure dargestellt. Beide Verbindungen sind gelb. Ihre Spektra haben ein einziges scharf ausgeprägtes Band. Wir finden hier also die schon bei den einfachen Hydrazonen des Benzophenons und des Fluorenons beobachteten Erscheinungen wieder, nämlich, daß die Anwesenheit der zwei konjugierten Chromophore

$$>C=N \text{ und } NH_2$$

genügt, um selektive Absorption hervorzurufen. Die Kurven dieser beiden einfachen Hydrazone zeigen in Bezug auf ihre Gestalt eine sehr große Ähnlichkeit. Ein Unterschied besteht nur in der Lage der Bänder. Das Band der Chrysoketonkarbonsäure findet sich bei geringerer

Tafel XIV.



– – – – – 9-Ketofluoren-4-karbonsäure (in $CHCl_3$).

– – – – – – – – 9-Ketofluoren-4-karbonsäurephenylhydrazon (Funke).

– · – · – (II) 9-Ketofluoren-4-karbonsäuremethylphenylhydrazon

(I) 9-Ketofluoren-4-karbonsäurediphenylhydrazon } (in $CHCl_3$)

— — — — 9-Ketofluoren-4-karbonsäureoxim

— – – – – Oxim des 9-Ketofluoren-4-karbonsäureäthylesters

Konzentration und ist außerdem, ebenso wie die allgemeine Absorption um 350 Schwingungszahlen nach dem Rot zu verschoben.

b) Die Phenylhydrazone.

Die Phenylhydrazone der drei Ketosäuren absorbieren ebenfalls im langwelligen Spektralbezirk stark selektiv und zwar an derselben Stelle, an der schon die Säuren selbst ihre erste selektive Absorption aufweisen. Das Maximum aller drei Bänder dieser Hydrazone liegt nahezu an derselben Stelle, und zwar zwischen $1/\lambda = 2400$ und $1/\lambda = 2500$, die Natur der drei komplexen Chromophore ist demnach für die Lichtabsorption dieser drei Phenylhydrazone von geringer Bedeutung. Gegenüber den korrespondierenden einfachen Hydrazonen bemerkt man eine sehr starke Verschiebung der Absorptionskurven nach dem Rot zu, eine Tatsache, die durch die Verlängerung der Kette der konjugierten Chromophore um ein Phenyl erklärt werden muß.

c) Die Methylphenyl- und Diphenylhydrazone der drei Säuren.

Alle diese disubstituierten Hydrazone lassen sowohl in Bezug auf ihre Körperfarben als auch in Bezug auf ihre Absorptionsverhältnisse eine weitgehende Analogie untereinander erkennen. Ihre Kurven besitzen ein selten stark entwickeltes Band im langwelligen Spektralbezirk zwischen $1/\lambda = 2150$ und $1/\lambda = 2300$. Auch in diesen Fällen muß also die Natur der komplexen Chromophore genau wie bei den entsprechenden Phenylhydrazonen als belanglos für den Grad der Lichtabsorption angenommen werden. Die starke Bathochromie, die bei diesen Verbindungen zu beachten ist, wird hier jedenfalls

durch die Kreuzung der Chromophoren-Kette durch N-Methyl oder N-Phenyl hervorgerufen. Beide Radikale sind, wie besonders zu betonen ist, von gleichem optischen Einfluß, eine Erscheinung, die uns schon bei den Methylphenyl- und Diphenylhydrazonen der einfachsten Aldehyde, nämlich des Acet- und Benzaldehyds, begegnet ist. Ein Unterschied besteht nur darin, daß bei den zuletzt genannten Hydrazonen keine bathochrome Wirkung durch eine N-Phenyl- oder N-Methyl-Kreuzung auftritt, während sie bei den Methylphenyl- und Diphenylhydrazonen cyklischer Ketoverbindungen deutlich zu Tage tritt.

Überblicken wir zum Schluß die bisher ermittelten Tatsachen, so ergeben sich bei den einfachen Hydrazonen, den Phenyl-, Methyl- und Diphenylhydrazonen der Aldehyde (ohne C-Kreuzung), der cyklischen Ketone und Ketosäuren (gleichfalls ohne C-Kreuzung) sehr einfache und leicht übersehbare Beziehungen zwischen ihrer Lichtabsorption und ihrer Konstitution. Viel komplizierter liegen hingegen die Verhältnisse bei den Hydrazonen der einfachen aliphatischen und aromatischen Ketone des Acetons, Acetophenons und Benzophenons, also bei Verbindungen mit gekreuzter Stellung von Methyl oder Phenyl am Kohlenstoffatom der Gruppe

$$\begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix} > C{=}N- \ .$$

VI. Die Körperfarben einiger disubstituierter Hydrazone zyklischer Ketone und Ketosäuren.

A. Allgemeiner Teil.

Die im ersten Teile vorliegender Arbeit erwähnten Körperfarben der disubstituierten Hydrazone (Methyl-Phenyl-hydrazone und Diphenyl-hydrazone) beziehen sich immer nur auf wohlausgebildete Kristalle dieser Verbindungen. Man kann nun aber diese Stoffe in Formen gewinnen, deren Farben sehr von einander abweichen. So haben Seydel[1]) und Funke[2]) bei den im folgenden erwähnten Hydrazonen zunächst zwei farbverschiedene Präparate erhalten, die als Form A und Form B bezeichnet worden sind. Ich habe sie in die folgenden Tabellen eingetragen.

Name des Methylphenylhydrazons	Körperfarbe		Farbe des Schmelzflusses
	für Form A	für Form B	
Fluorenon	—	hellrot	dunkelrot
m-Nitro-Fluorenon	ziegelrot	bordeauxrot	dunkelrot
Chrysoketonkarbonsäure	orange	dunkelrot	dunkelrot

Name des Diphenylhydrazons	Körperfarbe		Farbe des Schmelzflusses
	für Form A	für Form B	
Fluorenon	orange	bordeauxrot	rot
m-Nitro-Fluorenon	ziegelrot	bordeauxrot	dunkelrot
Chrysoketonkarbonsäure	hellorange	ziegelrot	rot

In der Regel wird die Form A durch plötzliches Fällen der kalten wie heißen Lösungen mit geeigneten

[1]) Inaug.-Diss. Leipzig 1909.
[2]) Inaug.-Diss. Leipzig 1910.

Flüssigkeiten erhalten, bei den Hydrazonsäuren auch durch Ansäuern ihrer alkalischen Lösungen.

Die dunkleren Formen B scheiden sich meistens beim Abkühlen aus heißer Lösung in mehr oder minder gut ausgebildeten Kristallindividuen ab. Während sich die beiden festen Formen bei gewöhnlicher Temperatur nicht ineinander umwandeln, findet eine solche immer statt, wenn heiße Lösungen von A langsam abgekühlt werden, oder wenn umgekehrt Lösungen von B plötzlich gefällt werden.

Von den beiden oben erwähnten Forschern wurde in mehreren Fällen die Identität der Lösungen von A und B nachgewiesen, und zwar teils durch Bestimmung der Lichtabsorption im Krüssschen Spektroskop, teils auch durch die Bestimmung der Brechungsexponenten und der Extinktionskoeffizienten.

Seydel und Funke sprachen daher die beiden verschiedenfarbigen Stoffe als zwei Gattungen eines polymorphen Hydrazons an.

Um nun weitere Aufschlüsse über die gegenseitigen Beziehungen der beiden Stoffe zu erhalten, habe ich die von meinen Vorgängern gemachten Versuche größtenteils nachgeprüft und in mehreren Fällen durch weitere ergänzt. Ich habe zunächst festgestellt, daß die Schmelzpunkte der verschiedenen Formen A und B eines Hydrazons sowie deren Gemische stets die gleichen waren, und daß auch die Löslichkeiten der beiden kristallinen Formen für verschiedene Temperaturen gleich waren. Ferner habe ich durch Bestimmung der Absorptionsspektra sowohl für den ultravioletten als auch für den sichtbaren Spektralbezirk die optische Identität der Lösungen erwiesen und somit die von meinen Vorgängern auf anderen Wegen gefundenen Resultate bestätigt. Schließlich habe ich noch durch kolorimetrische

Vergleiche auch die Farbe der Schmelzflüsse identisch befunden.

Aus allen diesen Tatsachen folgt, daß die beiden Formen A und B nicht nur chemisch identisch sind, sondern daß sie auch nicht einmal die Unterschiede (z. B. in den Löslichkeiten) zeigen, die sonst zwei Modifikationen eines polymorphen Stoffes zugeschrieben werden.

Die verschiedenen Farben von A und B müssen also anderen Ursachen zugeschrieben werden. Betrachtet man nämlich die beiden Stoffe A und B unter dem Mikroskop, so erscheint die Substanz A, also das durch Fällung einer Lösung erhaltene Produkt als eine in feinster Verteilung vorhandene pulverige Masse, deren einzelne Partikelchen ganz lose aneinander gereiht sind. Die durch Kristallisation erhaltene Form B hingegen zeigt sich teils dem bloßen Auge, teils unter dem Mikroskop in wohlausgebildeten, scharfkantigen, kompakten Kristallen, die einen stark ausgeprägten Pleochroismus aufweisen. Bringe ich die Form A, nach vorheriger Auflösung, durch langsame Kristallisation wiederum zur Abscheidung, so resultiert in allen Fällen immer die dunklere Form B. Löse ich B abermals auf und fälle diese Lösung mit irgend einer anderen Flüssigkeit, so scheidet sich wiederum die helle Form A ab. Die Verschiedenheit der beiden Formen ist also rein äußerlich. Sie beruht nur auf der verschiedenen Größe und auf dem verschiedenen Habitus der kristallinischen Partikel.

Außer diesen beiden „sogenannten Formen A und B“ haben nun Seydel und Funke zuweilen noch eine dritte farbverschiedene Form C beobachtet, und zwar bei folgenden vier Verbindungen:

1. dem Diphenylhydrazon des m-Nitro-Fluorenons,
2. dem Diphenylhydrazon der Chrysoketonkarbonsäure,

3. dem Diphenylhydrazon der Phenylindonessigsäure und
4. dem Diphenylhydrazon der 9-Ketofluoren-4-karbonsäure.

Name des Diphenylhydrazons	Körperfarben für Form A	für Form B	für Form C
m-Nitro-Fluorenon	orange	ziegelrot	dunkelrot
Chrysoketonkarbonsäure	gelb	ziegelrot	„
Phenylindonessigsäure	hellrot	gelb	„
9-Ketofluoren-4-karbonsäure	hellrot	gelb	„

Nach den Angaben der beiden Autoren werden diese Formen C beim Erwärmen der A- und B-Formen dieser Hydrazone bis nahe an ihren Schmelzpunkt erhalten. Ich habe ebenfalls diese sehr auffallende Farbvertiefung beobachtet, habe aber auf mikroskopischem Wege den Nachweis liefern können, daß diese Farbvertiefung keineswegs auf einer Umlagerung etwa in eine dritte polymorphe Modifikation beruht, sondern auf einem oberflächlichen Anschmelzen der Kristalle oder auch auf einer beginnenden Zersetzung des betreffenden Hydrazons. Sowohl die Schmelze als auch die Zersetzungsprodukte sind von viel tieferer Farbe, sodaß schon ganz geringe Beimengen genügen, um die starke Farbvertiefung der Kristalle zu verursachen.

Die verschiedenfarbigen Formen des Chrysoketons.

Ganz ähnliche Verhältnisse zeigen sich auch bei dem Chrysoketon. Es sei mir daher gestattet an dieser Stelle kurz über die Resultate, die ich bei der Untersuchung dieses Ketons erhalten habe, zu berichten.

Das Keton wurde nach den Angaben von E. Bamberger[1]) und E. Burgdorff durch Destillation des Chrysochinons mit Bleioxyd erhalten. Es sublimiert in Gestalt eines feinen hellgelben Kristallpulvers und erstarrt aus dem Schmelzfluß in prachtvollen langen Nadeln von rubinroter Farbe. Fp. 132,5°. Außerdem erhielten sie das Keton bisweilen in dünnen, seidenglänzenden Nadeln von goldgelber Farbe, bisweilen jedoch in dickeren orangeroten Prismen. Alle Modifikationen waren chemisch identisch und schmolzen bei derselben Temperatur.

Groth[2]), welcher die mikroskopische Untersuchung dieser Kristalle übernahm, äußert sich darüber folgendermaßen:

„Je nach den Kristallisationsbedingungen erhält man feinere goldgelbe oder dickere orangerote Kristalle. Beide sind Nadeln des rhombischen Systems mit lebhaftem Pleochroismus, der bei beiden Formen derselbe ist; nur bei den dickeren sind die Farben (für Schwingungen parallel der Längsachse grünlich gelb, quer orangerot) intensiver. Auch mikroskopisch läßt sich das absolut gleiche Schmelzen beider konstatieren, sodaß an ihrer Identität kein Zweifel ist."

Aus diesen Angaben ersieht man, daß die Farbe der abgeschiedenen Kristalle durch die Art der Kristallisationsbedingungen beeinflußt werden kann.

Diese Tatsachen nun gaben die Veranlassung das Keton auf möglichst verschiedene Art zur Ausscheidung zu bringen, hierbei möglichst verschiedenfarbige Kristalle zu erhalten und mit diesen nach bisher noch nicht angewandten Methoden die Identität bezw. Nichtidentität

[1]) B. **23**, 2439 (1890).
[2]) Bamberger und Burgdorff; B. **23**, 2439 (1890).

der einzelnen Ketoformen festzustellen. Dies geschah auf folgende Weise:

1. durch langsames Erkalten einer heißen gesättigten alkoholischen Lösung,
2. durch Eindampfen einer ebensolchen Lösung bei erhöhter Temperatur,
3. durch Abschrecken einer kaltgesättigten Lösung im Eiskochsalzgemisch,
4. durch Abschrecken einer kaltgesättigten Lösung im Äther-Kohlensäuregemisch (-80^0) und
5. durch Fällen einer kalten wie heißen alkoholischen Lösung mit Wasser.

Man erhält nach

1.	eine	rote	Abscheidung
2.	„	rotorange	„
3.	„	orange	„
4.	„	hellorange	„
5.	„	gelbe	„

Diese fünf Einzelformen schmolzen alle bei derselben Temperatur, ihre Gemische zeigen keine Schmelzpunktsdepressionen, sie unterscheiden sich also nur im festen Aggregatzustand durch ihre verschiedene Farbe.

Um nun sicher zu gehen, daß es sich in den vorliegenden Fällen um Identität und nicht vielleicht um polymorphe Modifikationen eines Chrysoketons handeln könne, wurden die Löslichkeiten der verschiedenfarbigen Produkte bestimmt. Über die Versuchsanordnung siehe im experimentellen Teil pag. 61.

Für die einzelnen Versuche ergaben sich folgende Werte:

Art der Abscheidung	Temp.	Anzahl der ccm	Versuchs-dauer Stunden	Gelöste Menge g	Berechnet für 1 L g
Nach 1	25°	50	6	0,3645	7,29
„ 2	25°	50	6	0,3705	7,41
„ 3	25°	50	6	0,3672	7,35
„ 4	25°	50	6	0,3598	7,20
„ 5	25°	50	6	0,3638	7,28
Nach 1	25°	50	10	0,3638	7,28
„ 2	25°	50	10	0,3701	7,40
„ 3	25°	50	10	0,3691	7,37
„ 4	25°	50	10	0,3594	7,20
„ 5	25°	50	10	0,3622	7,24

Die gefundenen Zahlenwerte zeigen, daß die Löslichkeiten der verschiedenen Abscheidungsprodukte gleich sind. Die kleinen Differenzen sind auf Versuchsfehler zurückzuführen.

Bei den einzelnen Ausscheidungsversuchen mußte auffallen, daß diejenigen Produkte, die mehr oder weniger schnell aus ihren Lösungen zur Abscheidung gelangten, immer eine hellere Farbe aufwiesen als diejenigen, die durch Kristallisation erhalten worden waren. Es konnte festgestellt werden, daß durch momentanes Abscheiden, in diesem Falle durch Fällung der Lösungen mit Wasser, immer das hellste Produkt resultierte, und man konnte beobachten, daß mit der Verlangsamung des Ausscheidungsprozesses die Farbe der abgeschiedenen Substanz sich immer mehr und mehr vertiefte. Es steht demnach zweifelsohne fest, daß die Farbe von der Schnelligkeit, mit der das Keton aus seinen Lösungen zur Abscheidung gebracht wird, wesentlich abhängt.

Betrachtet man ferner die fünf verschiedenfarbigen Substanzen unter dem Mikroskop auf die Lagerung, Dichte und Kompaktheit der einzelnen Individuen, so ergeben sich auch hierbei bestimmte Gesetzmäßigkeiten. Das mit Wasser gefällte Produkt, also die hellste Form, erscheint als ein in feinster Verteilung vorhandenes Pulver. Mit der Verminderung der Ausscheidungsgeschwindigkeit erhält man zunehmend dichter gelagerte und kompaktere Kristalle, deren Aggregationen eben die dunklere Farbe bewirken. Ein ähnlicher Farbunterschied kann auch bei den durch Sublimation des Ketons erhaltenen hellorangen, feinen Nädelchen konstatiert werden.

Die Lösungen der oben erwähnten Ausscheidungsprodukte sind rot. Ihr Absorptionsspektrum ist gleich. Die Kurve findet sich auf Tafel X. Wir erkennen, daß die Chrysoketonpräparate bei $^{n}/_{1000}$ Konzentration selektiv absorbieren, und daß das Maximum der Absorption bei $^{1}/_{\lambda} = 2800$ liegt. Bei niederer Konzentration $^{n}/_{10000}$ absorbieren die Lösungen kontinuierlich.

Überblicken wir nun alle gewonnenen Resultate, so finden wir, daß die fünf verschiedenfarbigen Ausscheidungsprodukte des Chrysoketons sowohl in fester Form als auch in Bezug auf ihre Lösungen identisch sind. Die verschiedenen Farben der Chrysoketonpräparate sind also nur durch die verschiedene Größe und durch die mehr oder weniger dichte Lagerung der Kristallindividuen bedingt.

B. Experimenteller Teil.

1. Das Diphenylhydrazon des Fluorenons.

Das Diphenylhydrazon wurde nach den Angaben Funkes[1]) dargestellt.

Er unterscheidet zwei Formen, eine orangefarbene A und eine bordeauxrote Form B. A erhält er durch Fällen der roten Eisessiglösung mit Wasser, B scheidet sich beim Erkalten des Reaktionsgemisches ab. Die Form A scheint im trockenen Zustand stabil zu sein, wandelt sich jedoch beim Erwärmen auf 145° in die dunklere Form B um.

Ich habe nun die Funkeschen Versuche größtenteils wiederholt und einige von seinen Angaben abweichende Resultate erhalten.

0,1654 g Sbst.: 0,5248 g CO_2 0,0759 g H_2O

$C_{25}H_{18}N_2$: Ber. C 86,7 H 5,26

Gef. C 86,50 H 5,13.

Der Schmelzpunkt des Hydrazons lag bei 151°; Gemische von A und B zeigten keine Schmelzpunktsdepression.

Ferner wurden die Löslichkeiten beider Formen bestimmt. Die Versuchsanordnung, die auch für alle später zu besprechenden Fälle eingehalten wurde, war folgende:

1 g der zu untersuchenden Substanz wurde in einem Thermostaten, der einmal auf 15°, das andere Mal auf 30° eingestellt war, sechs Stunden lang mit 200 ccm Alkohol geschüttelt. Nach Ablauf der Versuchsdauer wurde rasch dekantiert und eine bestimmte Menge dieser Lösung in einem vorher tarierten Kölbchen bis zur Trockne eingedampft. Die kristallinen Rückstände

[1]) Inaug.-Diss. Leipzig 1910, p. 57.

wurden dann bis zum konstanten Gewicht getrocknet und hierauf gewogen.

Temp.	Anzahl der ccm	A	B	berechnet für 1000 ccm	
				A	B
15°	70	0,0593 g	0,0618 g	0,84 g	0,88 g
30°	100	0,1219 g	0,1199 g	1,21 g	1,20 g

Die Übereinstimmung der gefundenen Zahlenwerte beweist, daß die Löslichkeiten von A und B gleich sind.

Das Absorptionsspektrum der Lösungen beider Formen wurde nach der Hartleyschen Methode mit Hilfe eines Quarzspektrographen bestimmt. Die Absorptionskurve auf Tafel VIII bezieht sich auf beide Formen. Die Lösungen von A und B sind also optisch identisch.

Betrachtet man die beiden Stoffe auf ihre kristallographischen Eigenschaften, so findet man, daß die Farbe der abgeschiedenen Produkte von ihren Kristallformen abhängig gemacht werden kann. Die hellere Form A zeigt sich unter dem Mikroskop betrachtet größtenteils als ein feines Pulver, in dem nur wenige winzige Kristalle eingebettet liegen. Außerdem ist dasselbe in so feiner Verteilung vorhanden, wodurch sich wohl die hellere Farbe leicht erklären läßt. Das durch Kristallisation erhaltene rote Präparat bildet hingegen schön ausgebildete, kompakte, scharfkantige Kristalle mit lebhaftem Pleochroismus. Das Zusammenwirken aller dieser Umstände bewirkt, daß die Farbe dieses Produktes dunkler erscheint. Es bleibt noch zum Schluß eine Beobachtung von Funke[1])

[1]) loc. cit.

zu deuten, nach der sich A bei 145° allmählich in B umwandeln soll. Ich habe nun die Funkeschen Versuche zur Aufklärung dieser Erscheinungen wiederholt und bin auf Grund meiner Beobachtungen zu folgendem Resultat gelangt. Beim Erwärmen von A ist bei verhältnismäßig niedriger Temperatur eine Veränderung der Farbe nicht zu beobachten. Eine solche tritt erst kurz vor dem Schmelzpunkt bei etwa 148° ein. Diese Erscheinung, die Funke zur Annahme einer Umlagerung von A → B veranlaßt hat, wird auf Grund einer mikroskopischen Betrachtung dadurch erklärt, daß die erhitzten Kristalle bereits an den Rändern den Beginn des Schmelzprozesses aufwiesen. Man hat es also nicht mehr mit einem einheitlichen festen Körper sondern mit einem Gemisch von fester und geschmolzener Substanz zu tun; die Annahme einer Umwandlung wird demnach hinfällig.

Bei dem Methylphenylhydrazon des Fluorenons konnte ein Auftreten zweier Formen nicht beobachtet werden. Durch die Fällung mit Wasser erhält man zwar anfangs eine sehr fein verteilte hellere Masse, die sich aber nach dem Absetzen im Fällungsgefäß zusammenballt und sich dann in der Farbe von dem kristallisierten hellroten Produkt nicht mehr unterscheidet.

2. Das m-Nitrofluorenon und seine Derivate.

Das Diphenylhydrazon des Nitrofluorenons wurde ebenfalls nach den Angaben Funkes[1]) dargestellt. Diese Verbindung fällt nach einigem Erwärmen der essigsauren Reaktionsflüssigkeit in Form feiner blättriger ziegelroter Kristalle aus, die bei 194° schmelzen.

[1]) l. c. pag. 60.

Funke hat drei Formen dieses Hydrazons beobachtet, eine orange A, eine ziegelrote B und eine dunkelrote Form C. Die Gewinnung von A und B erfolgt nach den bei dem Diphenylhydrazon des Fluorenons angegebenen Verfahren. Die dritte Form C habe ich nicht beobachtet.

0,1571 g Sbst.: 0,4542 g CO_2 0,0625 g H_2O
$C_{25}H_{17}N_3O_2$: Ber. C 76,72 H 4,43
Gef. C 76,28 H 4,44.

Beide Formen, A und B, schmelzen bei 194°. Ihre Gemische zeigen keine Schmelzpunktsdepression. Die Löslichkeiten beider Formen sind ebenfalls gleich, wie aus folgender Tabelle ersichtlich:

Temp.	Anzahl der ccm	A	B	In 100 ccm Lösungsmittel	
				A	B
15°	80	0,0527 g	0,0498 g	0,66 g	0,62 g
30°	100	0,0783 g	0,0759 g	0,78 g	0,76 g

Eine Erklärung über die verschiedene Farbe der Formen A und B gibt auch hier die mikroskopische Untersuchung. Die orange Farbe der Form A ist bedingt durch die äußerst feine Verteilung der gefällten Masse, während bei der durch Kristallisation erhaltenen dunkleren Kristallmasse ihre tiefere Farbe auf die dicht gelagerten wohlausgebildeten kompakten Kristalle zurückgeführt werden muß. Außerdem zeigen die ziegelroten Kristalle lebhaften Pleochroismus.

Wie schon erwähnt, hat Funke außer A und B eine dritte, dunkelrote Form C beobachtet. Sie soll entstehen durch Erwärmen bis kurz vor den Schmelzpunkt. Zur Prüfung der Funkeschen Angaben habe ich nun die beiden Produkte A und B im Schmelzröhrchen längere

Zeit auf 100°, 120° und 150° erhitzt und dabei genau auf eine eventuell zu beobachtende Farbänderung geachtet. Eine solche konnte bei diesen Temperaturen niemals beobachtet werden. Erst bei einer Temperatursteigerung bis kurz vor den Schmelzpunkt tritt eine Farbvertiefung ein, die Funke zur Annahme einer Umlagerung A → C resp. B → C bewogen hat. Sie wird aber sofort hinfällig, wenn man die erwähnte dunkle Masse unter dem Mikroskop betrachtet. Es zeigt sich nämlich, daß die auf diese hohe Temperatur erwärmten Kristalle an ihren Rändern bereits den Beginn des Schmelzprozesses zeigten, daß sie bereits zusammenzusintern begonnen hatten, und daß also die Kristalle mit der Schmelze überzogen waren.

Das Methylphenylhydrazon wurde nach Funke ebenfalls in zwei verschiedenfarbigen Formen erhalten, und zwar einer ziegelroten A und einer roten B. Die Darstellung gelang genau nach den früheren Angaben, sodaß ich also die Funkeschen Angaben durchweg bestätigen kann.

Beide Formen schmelzen bei 162—163°; die Gemische geben keine Depression. Die Löslichkeitsbestimmungen von A und B lieferten folgende Werte:

Temp.	Anzahl der ccm	A	B	Berechnet für 1000 ccm	
				A	B
15°	100	0,0246 g	0,0254 g	0,24 g	0,25 g
30°	100	0,0540 g	0,0560 g	0,54 g	0,56 g

Die Übereinstimmung der gefundenen Zahlenwerte beweist die gleiche Löslichkeit beider Formen.

Die Verschiedenheit der Farbe der einzelnen Abscheidungsprodukte kann hier nach den gemachten

kristallographischen Untersuchungen genau so gedeutet werden wie bei dem Diphenylhydrazon bereits ausführlich angegeben. Die beim Erwärmen der Form A auftretende Farbvertiefung ist ebenso wie bei dem Diphenylhydrazon des Fluorenons zu deuten.

3. Die Derivate der Chrysoketonkarbonsäure.

Die Chrysoketonkarbonsäure wurde nach einem von Stobbe[1]) und Keding angegebenen Verfahren dargestellt. Man erhält sie in Form bordeauxroter Nadeln, die bei 285°—286° schmelzen.

Das Diphenylhydrazon soll nach Seydel[2]) in 3 Formen, einer gelben A, einer ziegelroten B und einer dunkelroten C existieren. Zur Gewinnung dieser 3 Formen verfährt Seydel folgendermaßen:

I. Die gelbe Form A entsteht beim Ansäuern der heißen wie kalten ammoniakalischen oder alkalischen roten Lösungen der 3 Formen oder auch durch Fällung ihrer Eisessiglösungen mit Wasser.

II. Die ziegelrote Form B erhält man beim Umkristallisieren oder langsamen Abdunsten der Lösungen in wohlausgebildeten Kristallen, beim Fällen der Benzollösungen mit Petroläther als ziegelrotes Pulver.

III. C ist nur beim Erwärmen der beiden festen Formen A und B zu erhalten.

Ich habe nun ebenfalls die Seydelschen Versuche wiederholt und im allgemeinen richtig befunden. Die Farbe der Form A möchte ich orange und nicht gelb nennen, sie bleibt, entgegen den Seydelschen Angaben, auch nach tagelangem Stehen von A bei Zimmertemperatur unverändert. Der Schmelzpunkt des kristallisierten

[1]) B. **40**, 3387 (1907).

[2]) Inaug.-Diss. Leipzig 1909, p. 59.

reinen Produktes liegt bei 250°, also um 2 Grad höher als der Autor angibt.

0,1624 g Sbst.: 0,4624 g CO_2 0,0640 g C_2O

$C_{30}H_{20}N_2O_2$: Ber. C 78,26 H 4,34

Gef. C 77,94 H 4,42.

Die Formen A und B schmelzen beide bei 250°; ihre Gemische zeigen keine Schmelzpunktsdepression.

Für die Löslichkeiten konnten folgende Werte gefunden werden:

Temp.	Anzahl der ccm	A	B	Für 100 ccm Lösungsmittel	
				A	B
15°	150	0,0430 g	0,0456 g	0,29 g	0,30 g
30°	150	0,0445 g	0,0459 g	0,29 g	0,31 g

Hieraus folgt die Gleichheit der Löslichkeiten von A und B.

Was nun die Lichtabsorption dieser beiden Stoffe betrifft, so muß auch in dieser Beziehung Identität der optischen Eigenschaften angenommen werden. Die Absorptionskurve findet sich auf Tafel XI und bezieht sich auf beide Formen.

Zum Schluß muß noch festgestellt werden, daß beide Formen, A und B, gleiche Farbe ihrer Schmelzflüsse aufweisen, also auch hierin keine Verschiedenheiten zeigen.

Die Verschiedenheit der Farbe der beiden Produkte A und B ist auch in diesem Falle leicht durch deren mikroskopische Untersuchung aufzuklären, und zwar ist die Form A, da sie aus ihren Lösungen als eine amorphe flockige Masse zur Abscheidung gelangt, heller als die durch langsame Kristallisation erhaltene Form B, deren dunkle Farbe eben durch die Kompaktheit der stark pleochroitischen Kristalle bedingt ist.

Was nun die Existenz einer dritten Seydelschen Form C betrifft, so ist es mir gelungen die Dunkelfärbung der beiden Formen A und B beim Erwärmen aufzuklären. Nach meinen Versuchsbeobachtungen zeigt nämlich weder A noch B beim Erwärmen über 220° hinaus irgend eine Farbveränderung. Eine solche tritt zwar ein, wenn ich die Temperatur bis kurz vor den Schmelzpunkt steigere. Eine Erklärung dieser Farbvertiefung bietet uns auch hier die mikroskopische Untersuchung dieser erwärmten Substanz, und zwar liegen die Verhältnisse auch in diesem Falle genau so wie bei dem Diphenylhydrazon des m-Nitrofluorenons. Eine dritte Form C existiert demnach nicht. Zu erwähnen ist noch, daß die Farbe der erwärmten Produkte sich beim Abkühlen der Substanzen nicht veränderte; es liegt also auch keine Thermochromie vor.

Das Methylphenylhydrazon, ebenfalls nach Seydel[1]) dargestellt, tritt nach dessen Angaben in 2 Formen auf, einer orangen A und einer dunkelbraunroten B. Ihre Darstellung ist genau so wie die des Diphenylhydrazons.

Die Wiederholung der Versuche ergab keine Abweichungen von den Seydelschen Angaben, nur ist die Farbe der Form B dunkelrot und nicht dunkelbraunrot zu nennen.

Die Löslichkeitsbestimmungen führten zu folgenden Resultaten:

Temp.	Anzahl der ccm	A	B	Berechnet für 1000 ccm Lösungsmittel	
				A	B
15°	150	0,0629 g	0,0645 g	0,42 g	0,43 g
30°	150	0,0682 g	0,0696 g	0,45 g	0,46 g

[1]) Inaug.-Diss. Leipzig 1909, p. 61.

Die gefundenen Zahlenwerte beweisen die Identität der beiderseitigen Löslichkeiten. Ferner sind auch die Lösungen von A und B in optischer Beziehung als gleich anzusehen. Die Absorptionskurve der beiden Formen findet sich in der Tafel X eingezeichnet. Die Verschiedenheit der Farbe des Fällungs- und Kristallisationsproduktes kann ebenso wie bei den beiden Formen A und B des Diphenylhydrazons erklärt werden. Nach den Angaben Seydels geht A freiwillig in B über, welche Umwandlung in der Wärme beschleunigt werden kann. Ich habe eine solche Instabilität der Form A weder bei gewöhnlicher noch bei höherer Temperatur nachweisen können. Erst einige Grade vor dem Schmelzpunkt der Substanz ist nach längerem Erhitzen eine Farbvertiefung zu konstatieren, die ihren Grund aber in keiner Umwandlung hat, sondern der Ursache zugeschrieben werden muß, daß die Substanz schon teilweise zu schmelzen begonnen hat.

4. Die Phenylindonessigsäure.

Die Phenylindonessigsäure wurde nach der Methode von Stobbe[1]) und Vieweg dargestellt. Die Säure ist gelb und schmilzt bei 167,5°.

Vom Diphenylhydrazon der Phenylindonessigsäure beschreibt Seydel[2]), ebenso wie vom Diphenylhydrazon der Chrysoketonkarbonsäure, die verschiedenen Formen A, B und C.

Die hellrote Form A erhielt er durch Ansäuern der alkalischen oder ammoniakalischen Lösungen der Hydrazonsäure,

[1]) B. **35**, 1728 (1902).
[2]) l. c. pag. 67.

die gelbe Form B beim Umkristallisieren des aus der Reaktionsflüssigkeit abgeschiedenen Produktes, oder durch Fällen der Benzollösung mit wenig Petroläther,

die dunkelrote Form C beim Erwärmen der beiden Formen A und B.

Bei einem Vergleich der Farben von A und B mußte, nach den bei anderen Hydrazonen gemachten Erfahrungen, auffallen, daß die Form A, das Fällungsprodukt, eine dunklere Farbe aufwies, als die durch Kristallisation erhaltene Substanz B. Dieser Umstand veranlaßte mich, die Beziehungen zwischen diesen beiden Formen A und B besonders eingehend zu studieren.

Während Seydel angibt, daß die hellrote Form A bei der Synthese immer zuerst entstände, und daß sie erst in 3 Stunden allmählich in die gelbe Form übergehe, konnte von mir das Auftreten von hellrotem A bei der Synthese niemals, auch nicht vorübergehend beobachtet werden. Ich bekam vielmehr aus dem Reaktionsgemisch jedesmal gleich die gelbe Form B in gut ausgebildeten Kristallen. Sie wurden durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Benzol gereinigt und schmolzen bei 198°. Seydel gibt als Schmelzpunkt 173° an.

0,1836 g Sbst.: 0,5424 g CO_2 0,0860 g H_2O

$C_{29}H_{22}N_2O_2$: Ber. C 80,90 H 5,12

Gef. C 80,57 H 5,24.

Die hellrote amorphe Form A erhielt ich nur durch Fällung der roten Eisessiglösung des gelben Hydrazons mit viel Wasser. Sie scheidet sich hierbei in hellroten voluminösen Flocken ab, die schon in kurzer Zeit heller wurden und nach Ablauf von 3—4 Minuten sich vollends in die gelbe Form umgelagert hatten. Diese Umwandlung konnte auch durch rasches Dekantieren und Trocknen der Substanz im Vakuum nicht verhindert werden. Eine

Isolierung dieser hellroten Substanz scheiterte demnach an ihrer allzugroßen Unbeständigkeit.

Des weiteren wurde bei den Fällungsversuchen beobachtet, daß der Beginn des Farbenumschlages von Rot in Gelb immer zuerst an der Oberfläche der Fällungsflüssigkeit begann, daß er sich dann gleichmäßig nach dem Innern zu fortpflanzte, und daß er durch kräftiges Schütteln der Fällungsflüssigkeit beschleunigt wurde. Es lag daher nahe, diesen Vorgang der Wirkung des Sauerstoffs der Luft zuzuschreiben. Daß dies jedoch nicht der Fall sein kann, zeigten Fällungsversuche in absoluter Kohlensäureatmosphäre, bei denen der Farbumschlag genau in derselben Weise wie bei Luftzutritt erfolgte.

Während nun also die Luft keinen Einfluß auf die Natur des Fällungsproduktes hat, konnte ich zeigen, daß die Geschwindigkeit der Umwandlung $A \rightarrow B$ von der Art der Fällung und von den Fällungsflüssigkeiten abhängig ist. Ich habe meine Beobachtungen in den folgenden Tabellen verzeichnet.

Fällungsflüssigkeit Wasser.

Lösungsmittel	Farbe des Ausscheidungsproduktes bei	
	wenig Fällungsflüssigkeit	viel Fällungsflüssigkeit
Eisessig	gelb	hellrot (wird nach 3′ gelb)
Ameisensäure	keine Abscheidung	
Chloressigsäure	gelblich-braun	keine Abscheidung
Trichloressigsäure	gelbe Fällung aus violetter Lösung	hellrot
konz. Schwefelsäure	keine Abscheidung, da Sulfurierung eingetreten	
Propionsäure	gelb	hellrot
Buttersäure	gelb	hellrot

Fällungsflüssigkeit Petroläther.

Lösungsmittel	Farbe des Ausscheidungsproduktes bei	
	wenig Fällungsflüssigkeit	viel Fällungsflüssigkeit
Eisessig	Hellrote Lösung	Die Solventien mischen sich
Benzol	gelb	gelb
Chloroform	gelb	gelb
Alkohol	gelb	gelb
Äther	gelb	gelb

Betrachten wir zuerst die Versuchsergebnisse der ersten Tabelle, so finden wir, daß bei Anwendung eines Überschusses von Fällungsflüssigkeit immer die hellrote Form A entstand, während bei einer geringen Menge derselben, falls überhaupt eine Abscheidung erfolgt, die gelbe Form B resultiert. Die Umwandlungsgeschwindigkeit von Rot in Gelb erfolgte bei den verschiedenen Solventien verschieden schnell.

Eine auffallende, von den oben erwähnten Tatsachen abweichende Erscheinung zeigen die Ergebnisse der zweiten Tabelle. Bei diesen Versuchen wurde Petroläther als Fällungsflüssigkeit, und als Lösungsmittel vorwiegend solche der aromatischen Reihe verwendet. Gleichviel ob ein Überschuß oder ein Minimum von Fällungsflüssigkeit angewendet wurde, in jedem Falle schied sich nur die gelbe Form B ab; das auch nur vorübergehende Auftreten der hellroten Modifikation konnte niemals festgestellt werden. Vielleicht ist in diesen Fällen die Umwandlungsgeschwindigkeit A → B so schnell, daß sie eben nicht mehr beobachtet werden kann. Die gelben Ausscheidungsprodukte zeigten sich nach ihrem Reinigen mit dem bei der Synthese entstehenden gelben Hydrazone identisch.

Auf Grund aller dieser Beobachtungen sieht man, daß hier die Verhältnisse anders liegen als bei den im früheren besprochenen Diphenyl- und Methylphenylhydrazonen. Man ist hier zu der Annahme gezwungen, daß die Formen A und B zwei verschiedene Modifikationen eines Hydrazons sind.

Eine Bestimmung der Löslichkeiten, der Absorption, der Absorptionsspektren usw. hatte hier bei der großen Umwandlungstendenz von A zu B keinen Zweck.

Nach Seydel wird die gelbe Form B schon nach fünfstündigem Erwärmen auf 95° in eine dunkelrote Form C umgewandelt, die Farbe bleibt auch bei starkem Abkühlen bestehen. Nach den bei anderen Hydrazonen gemachten Erfahrungen war es auch in diesem Falle zweifelhaft, diese starke Farbveränderung durch eine Umlagerung zu erklären. Ich habe daher das hellgelbe Hydrazon verschieden lange auf 130° erhitzt und nach bestimmten Zeiten das Gewicht und den Schmelzpunkt kontrolliert.

Temp.	Dauer des Erwärmens	Farbe des erhitzten Produktes	0,5 g Diphenylhydrazon	
			Gewichtsverlust	Schmelzpunkt
130°	10 Minuten	orange	kein Gewichtsverlust	198°
130°	30 „	rötlichbraun	0,0018 g	190°
130°	60 „	rotbraun	0,0027 g	186°—190°
130°	120 „	schwarzbraun	Es hat vollständige Zersetzung stattgefunden.	

Den in dieser Tabelle angeführten Daten kann man entnehmen, daß die zu beobachtende Gewichtsabnahme wie die Änderung des Schmelzpunktes einer konstanten Farbvertiefung parallel laufen, und daß also die letztere

in diesem Falle auf eine langsame Zersetzung des gelben Hydrazons zurückzuführen ist. Daß dem tatsächlich so ist, zeigen weiter die kristallographischen Untersuchungen des erwähnten gelben Produktes, die in folgender Tabelle kurz zusammengefaßt sind.

Zeit	Temperatur 100°	Temperatur 130°
10 Min.	Keine Veränderung der Kristalle in Gestalt und Farbe.	Zur Hauptsache gelbe Kristalle; bei einigen geringe Rotfärbung.
20 „	Leichte Farbvertiefung nach orange.	Bei unveränderter Kristallform nur mehr hellrote Kristalle.
30 „	do.	desgl.
60 „	do.	Dunkelrote Kristalle, fangen an undurchsichtig zu werden.
90 „	do.	Die Kristalle verlieren die scharfen Kanten und sind ganz undurchsichtig geworden.
3 Stdn.	Größtenteils rote Kristalle. Die Gestalt ist vollends intakt.	Kristalle verschwunden, Rückstand rotes amorphes Zersetzungsprodukt.

Durch entsprechend lange Versuchsdauer gelangt man also zu einem Endprodukt, welches keine kristallinen Eigenschaften mehr aufweist, das Hydrazon ist eben stark zersetzt. Die Annahme Seydels über die Existenz einer dritten Form C ist hierdurch hinreichend widerlegt.

Das Methylphenylhydrazon der Phenylindonessigsäure wurde nach Seydel analog wie die entsprechende Verbindung der Chrysoketonkarbonsäure dargestellt und in 2 Formen, einer orangegelben A und einer dunkelorangeroten Form B, erhalten.

I. A entsteht beim Ansäuern der Alkali- und Ammoniumsalze der Hydrazonsäure (vergleiche Gewinnung der Form A vom Methylphenylhydrazon der Chrysoketonkarbonsäure) oder beim Fällen der Eisessiglösung mit einem Überschuß von Wasser.

II. B erhält man beim Umkristallisieren beider Formen, außerdem noch beim Fällen der heißen Benzollösungen mit Petroläther. Sie scheidet sich hierbei in Form glänzender rotoranger Blättchen ab.

Die beiden Formen A und B dieses Methylphenylhydrazons sind den Formen A und B des Methylphenylhydrazons der Chrysoketonkarbonsäure vollkommen an die Seite zu stellen.

Über die Darstellung der beiden Formen habe ich den Seydelschen Angaben nichts wesentliches hinzuzufügen. Das von mir durch Kristallisation gereinigte Präparat schmolz bei 183° (Seydel gibt 161° an).

0,1438 g Sbst.: 0,4143 g CO_2 0,0718 g H_2O

$C_{24}H_{20}O_2N_2$: Ber. C 78,42 H 5,43

Gef. C 78,66 H 5,59.

Beide Formen, A und B, schmolzen bei der angegebenen Temperatur; ihre Gemische zeigten keine Schmelzpunktsdepression.

Die Löslichkeiten von A und B waren wie folgt:

Temp.	Anzahl der ccm	A	B	Ber. für 1000 ccm	
				A	B
15°	150	0,0512 g	0,0523 g	0,34 g	0,35 g
30°	150	0,0583 g	0,0594 g	0,39 g	0,40 g

Die Übereinstimmung der erhaltenen Zahlenwerte beweist die gleiche Löslichkeit beider Formen.

Eine weitere Identität läßt uns auch die optische Untersuchung der Lösungen erkennen, beide Formen A und B geben identische Absorptionskurven (Tafel XII).

Auch hier gelang es durch die kristallographische Untersuchung der einzelnen Ausscheidungsprodukte die Entstehung der verschiedenen Farbnuancen aufzuklären, und zwar schließen sich die diesbezüglichen Beobachtungen ganz denen an, die bei den beiden Formen A und B des Methylphenylhydrazons der Chrysoketonkarbonsäure gemacht werden konnten. Schließlich muß noch erwähnt werden, daß die Schmelzflüsse von A und B ebenfalls identisch waren. Eine gleiche Analogie mit dem Methylphenylhydrazon der Chrysoketonkarbonsäure tritt uns auch bei dieser Verbindung beim Erwärmen der Form A entgegen. Diese verändert, entgegen den Beobachtungen Seydels, ihre Farbe erst kurz vor dem Schmelzpunkt, dann ist aber auch schon der Beginn des Schmelzprozesses eingetreten und hiermit die dunklere Farbe leicht erklärlich.

Die beiden Hydrazonpräparate A und B sind also chemisch identisch; sie unterscheiden sich nur durch die verschiedene Ausbildung und Schichtung ihrer Kristalle.

5. Der Phenylindonessigsäureäthylester und seine Derivate.

Die Darstellung des Phenylindonessigsäureäthylesters erfolgte, nach einem von Vieweg[1]) angegebenen Verfahren, aus dessen Silbersalz. Es wird hierbei fast quantitativ erhalten.

[1]) B. **35**, 1730 (1902).

Nach Vieweg existiert dieser Ester in 2 Modifikationen, einer triklinen und einer monoklinen. Die erstere Form erhält man beim Umkristallisieren des Esters aus Petroläther, die monokline hingegen aus Benzol. Ich habe den Äthylester der Phenylindonessigsäure selbst dargestellt und möchte, bevor ich zur Besprechung seiner disubstituierten Derivate übergehe, die Angaben Viewegs in einigen Punkten berichtigen.

Übereinstimmend mit den Angaben Viewegs ist die Tatsache, daß man den Ester durch Anwendung verschiedener Kristallisationsflüssigkeiten in Kristallen verschiedener Systeme erhalten kann, das eine Mal dem triklinen, das andere Mal dem monoklinen angehörig. Auseinander gehen die Beobachtungen, die sich auf die Schmelzpunkte dieser beiden verschiedenen Modifikationen beziehen. Während nämlich Vieweg angibt, daß der Schmelzpunkt des triklinen Esters bei 81,5°, der des monoklinen hingegen bei 77° liegt, konnte ich einen so großen Unterschied bei den von mir dargestellten Präparaten nicht feststellen. Eine kleine Abweichung läßt die monokline Form in dieser Hinsicht erkennen derart, daß ihr Schmelzpunkt nicht scharf bei 82° liegt, sondern zwischen 80° und 82° beobachtet werden kann. Die trikline Form schmilzt scharf bei 82°. Die Gemische der beiden Formen schmelzen zwischen 81° und 82°.

Das Diphenylhydrazon wird genau wie die oben erwähnten Diphenylhydrazone erhalten. Es kristallisiert aus der essigsauren Reaktionsflüssigkeit in rubinroten Kristallen, aus Alkohol in wohlausgebildeten orangefarbigen, bei 120° schmelzenden Nadeln.

Beim Fällen der roten Eisessiglösung mit Wasser scheidet sich ein rotes dickflüssiges Öl ab, das nach 2tägigem Stehen bei Zimmertemperatur zu einem Kristallkuchen erstarrt. In diesem Falle gelingt es demnach nicht,

durch Fällung eine hellere Form zu erhalten. Beim Erwärmen der roten Kristalle bis zum Schmelzpunkt zeigt sich keine Änderung der Farbe.

Das Methylphenylhydrazon, zu dem man auf die bereits bekannte Art gelangt, scheidet sich aus der eine Stunde lang gekochten Reaktionsflüssigkeit beim Erkalten in Form eines dunkelroten harzigen Kuchens ab, der nach längerem Stehen bei Zimmertemperatur eine festere Konsistenz annimmt. Diese Masse wird auf einem Tonteller gepreßt und im Exsikkator getrocknet. Aus Alkohol kristallisiert das Hydrazon in hellroten glänzenden Kristallen. Fp. 119°.

0,1458 g Sbst.: 0,4180 g CO_2 0,0759 g H_2O.

$C_{26}H_{22}N_2O_2$: Ber. C 78,53 H 5,75

Gef. C 78,19 H 5,83.

Auch bei diesem Hydrazon gelang es nicht, durch Fällung eine hellere Form zu erhalten, bei jedem diesbezüglichen Versuche gelangte eine ölige Masse zur Abscheidung, die, wie oben erwähnt, gereinigt werden muß. Das Hydrazon ist in den gebräuchlichen Solventien ziemlich leicht löslich.

6. Die 9-Ketofluoren-4-karbonsäure und ihre Derivate.

Die 9-Ketofluoren-4-karbonsäure wurde nach den Angaben von Graebe[1]) und Aubin durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Diphensäure dargestellt. Letztere wurde nach einem von denselben Autoren[2]) angegebenen Verfahren durch Oxydation von Phenanthrenchinon mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure erhalten. Die Säure ist gelb und schmilzt bei 227°.

[1]) A. **247**, 275 (1888).

[2]) A. **247**, 263 (1888).

Das Diphenylhydrazon soll nach Seydel[1]) in 3 Formen, einer hellroten A, einer gelben B und einer dunkelroten C, existieren. Sie wurden genau so gewonnen wie die korrespondierenden Formen A, B und C des Phenylindonessigsäure-Diphenylhydrazons.

Ich habe die Formen A und B dieses Hydrazons ebenfalls dargestellt und möchte meine Beobachtungen, die mit den Seydelschen nicht ganz übereinstimmen, in kurzen Zügen darlegen.

Beim Erkalten der aus Säure und Diphenylhydrazin entstandenen Reaktionsflüssigkeit scheidet sich eine bräunlichgelbe Kristallmasse ab, die aus Benzol in feinen schwefelgelben Nadeln kristallisiert. Fp. 200°. (Seydel gibt für die gelbe Form B den Schmelzpunkt 143° an).

0,1739 g Sbst.: 0,5074 g CO_2 0,0725 g H_2O.

$C_{26}H_{18}N_2O_2$: Ber. C 80,00 H 4,61.

Gef. C 79,59 H 4,67.

Eine weitere Abweichung läßt sich über die Entstehung der hellroten Form A mitteilen. Nach Seydel kann sie vorübergehend durch Fällen der Benzollösungen mit Petroläther gewonnen werden. Die abgeschiedenen Kristalle sollen trübe werden und ebenso wie die durch Fällung der Salze abgeschiedenen Flocken der Form A in die Form B übergehen. Ich dagegen erhalte die Form A beim Fällen der Eisessiglösung mit Wasser wie auch durch Ansäuern der Salzlösungen in hellroten Flocken, die nach der Filtration und nach dem Trocknen ihre Farbe auch nach wochenlangem Stehen vollkommen beibehalten. Eine Umwandlung in die gelbe Form B hat also nicht festgestellt werden können.

Nach meinen Beobachtungen liegen hier also zwei bei Zimmertemperatur beständige Formen vor, von denen die durch Fällung entstandene flockige Form A dunkler

[1]) Inaug.-Diss. Leipzig 1909, p. 75.

ist als die durch langsame Kristallisation gebildete hellgelbe Form B. Die Beziehungen von A und B sind also sehr ähnlich denen von A und B Formen des Phenylindonessigsäurediphenylhydrazons. Ich halte daher die beiden Formen A und B auch in diesem Falle als zwei verschiedene Modifikationen des Ketofluorenkarbonsäurediphenylhydrazons.

Zum Schluß sei noch das Verhalten der beiden Formen A und B beim Erwärmen besprochen. Nach Seydel fängt die Form B bei 90° an zu dunkeln, um bei 120° dunkelrot zu werden. Ebenso werden Proben von A und B nach 2-stündigem Erhitzen auf 90° rot.

Nach meinen Beobachtungen läßt sich bei längerem Erwärmen von A und B auf ungefähr 140° eine allmähliche Farbvertiefung konstatieren, die aber bei näherer Untersuchung der erwärmten Substanzen auf einen Zersetzungsvorgang, analog wie bei dem Diphenylhydrazon der Phenylindonessigsäure, zurückgeführt werden muß. Auf Grund dieser Versuchsresultate ist die Existenz einer dritten, dunkelroten Form C ausgeschlossen.

Das Methylphenylhydrazon scheidet sich nach Seydel aus dem Reaktionsgemisch durch Fällen mit Wasser als braune amorphe Masse ab. Aus Benzol liefert sie rote Nadeln, die bei 151° schmelzen. Nach Seydel existiert das Methylphenylhydrazon in zwei verschiedenen Formen, einer orangegelben A und einer dunkelroten B.

Bei der Wiederholung der Seydelschen Versuche, denen ich nichts wesentliches hinzuzufügen habe, erhielt ich das Fällungsprodukt in orangefarbigen Flocken, während das aus der Reaktionsflüssigkeit ausgeschiedene, anfangs rote Produkt nach mehrmaligem Reinigen eine dunkelorange Farbe besaß. Die Verschiedenheit in der Körperfarbe hängt auch in diesem Falle, wie ja die mikro-

skopische Untersuchung leicht nachweisen läßt, von der Art der Abscheidung ab, A ist amorph, B kristallin. Beim längeren Erwärmen zeigen A und B bis kurz vor dem Schmelzpunkt keine Farbdifferenz, sie zersetzen sich demnach bei höherer Temperatur nicht.

7. Der 9-Ketofluoren-4-karbonsäureäthylester und sein Diphenylhydrazon.

Zu dem 9-Ketofluoren-4-karbonsäureäthylester gelangt man, nach einer von Graebe[1]) und Aubin angewandten Methode, durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die absolut alkoholische Lösung der Säure. Der Ester kristallisiert aus Petroläther in Form hellgelber Nadeln, die bei 102° schmelzen. Aus Benzol erhält man schwefelgelbe Prismen, die an der Luft langsam verwittern. Der Ester kristallisiert mit 6 Molen Benzol.

Das Diphenylhydrazon wurde von mir analog den früheren Diphenylhydrazonen dargestellt. Durch Fällen der Reaktionsflüssigkeit mit Wasser erhält man eine dunkelrote harzige Masse, die nach längerem Stehen fest wird. Aus Eisessig erhält man rotorange Kristalle, die bei 110° schmelzen. Aus Benzol scheidet sich das Hydrazon in größeren Kristallen ab, die dunkler sind, während aus Alkohol hellorange Kristalle resultieren. Man kann also hier je nach Wahl des Kristallisationsmittels sowohl hellere wie dunklere Ausscheidungsprodukte erhalten. Da das Fällungsprodukt eine zähe amorphe Masse ist, mußte deren Vergleich mit dem kristallisierten Produkt unterbleiben.

[1]) loc. cit.

VII. Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit ist der Versuch gemacht worden, die Beziehungen zwischen der Lichtabsorption und Konstitution verschiedener Aldehyd- und Ketonhydrazone (einfache Hydrazone, Phenyl-, Methylphenyl- und Diphenyl-Hydrazone) zu ermitteln. Die spektroskopischen Untersuchungen ihrer Lösungen haben ergeben, daß alle Hydrazone selektiv absorbieren. Das fast immer auftretende Absorptionsband ist bedingt durch das typische Hydrazonradikal $\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!>\!C=N-N\!<\!\begin{matrix}H\\H\end{matrix}$, also durch zwei konjugierte ungesättigte Gruppen, die als Chromophore fungieren.

Wird diese Chromophor-Kette, sei es am Methylen- oder Aminrest, durch einen oder zwei weitere Chromophore, z. B. durch Phenyl verlängert (Bildung von Acetaldehydphenylhydrazon oder Benzaldehydphenylhydrazon)

$$CH_3-CH=N-NH\,C_6H_5$$
$$C_6H_5-CH=N-NH\,C_6H_5,$$

so findet jedesmal eine starke Verschiebung des Bandes nach dem Bereich der längeren Wellen statt.

Ein weiterer Eintritt von Methyl oder Phenyl in den Methin- oder Imidrest, d. h. Kreuzung der Kette von 3 oder 4 konjugierten Chromophoren bedingt ebenfalls eine Änderung in Gestalt und Lage des Bandes. Diese Änderung ist meist sehr gering bei N-Phenyl- oder N-Methyl-Kreuzung, z. B. Bildung von

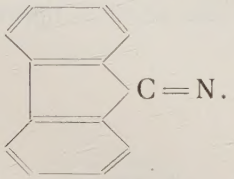
$$C_6H_5-CH=N-\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{N}}-C_6H_5 \text{ und } C_6H_5-CH=N-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{N}}-C_6H_5,$$

weit größer dagegen, und zwar stets bathochrom, bei C-Phenyl- und C-Methyl-Kreuzung, z. B. von

$$C_6H_5-\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{C}}=N-NHC_6H_5 \text{ und } C_6H_5-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=N-NHC_6H_5 .$$

Findet eine gleichzeitige zweimalige Kreuzung der Chromophoren-Kette statt, so sind die optischen Störungen durch die vereinigte Wirkung der Methyl- und Phenylreste sehr bedeutend. Die Wechselwirkung der beiden Radikale ruft teils Bathochromie, teils Hypsochromie hervor.

Während die verschiedenen Hydrazone der einfachen Aldehyde und Ketone farblos oder schwach gelblich sind, haben die Hydrazone von „Halbchinonen", z. B. von dem Fluorenon, Retenketon, Chrysoketon usw. weit tiefere Farbe. Die Farbvertiefung wird der Anwesenheit komplexer Chromophore zugeschrieben, z. B. des



Die Hydrazone und Phenylhydrazone dieser Halbchinone sind gelb, die Methylphenyl- und Diphenyl-Hydrazone sind rot. Ihre Absorptionsbänder sind meist ungewöhnlich stark entwickelt. Sie verschieben sich aus dem Ultraviolett bis weit in das sichtbare Spektrum hinein. Diejenigen der roten Methylphenyl- und Diphenyl-Hydrazone dieser Halbchinone sind fast immer identisch. Eine Kreuzung der Chromophoren-Kette, z. B. derjenigen des Fluorenonphenylhydrazons

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>C=N-NHC_6H_5$$

durch N-Phenyl oder N-Methyl ist optisch gleichwertig. —

Die Körperfarbe der gelben und roten Hydrazone kann sehr verschieden sein, je nach der Art der Abscheidung aus den Lösungen. Schnelle Fällung erzeugt hellgelbe Pulver, langsame Kristallisation tiefdunkle Kristalle. Die frühere Annahme, daß hier verschiedenfarbige Modifikationen eines polymorphen Hydrazons vorlägen, wurde widerlegt. Die Löslichkeiten, Absorptionsspektren, Lichtrefraktion solcher verschiedenfarbigen Präparate sind vollkommen identisch. Die verschiedenen Farbnuancen werden auf Grund kristallographischer Prüfungen lediglich bedingt durch die Größe, Ausbildung, Pleochroismus und verschiedene Schichtung der Kristallindividuen.

Die häufig beobachtete irreversible Farbvertiefung dieser Hydrazone kurz unterhalb ihrer Schmelzpunkte ist zurückzuführen auf die Bildung von Spuren tiefroter Schmelzen, welche die Kristalle imprägnieren.

Vita.

Ich, Hans Labres, röm.-kath. Konfession, geboren am 15. Juni 1886 in Graz (Steiermark), besuchte vom Jahre 1896—1905 das II. k. k. Staatsgymnasium meiner Vaterstadt und verließ dasselbe mit dem Reifezeugnis. Von Wintersemester 1906/07 bis Sommersemester 1908 war ich an der Universität Graz immatrikuliert und bezog hierauf ab Oktober 1908 die Universität Leipzig, woselbst ich mich dem Verbandsexamen unterzog.